

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



***Tratamiento de contaminantes clorados
y nitrogenados en medio acuoso
mediante catalizadores de metales
nobles soportados sobre arcillas
pilareadas***

Tesis doctoral

Alejandro Herrero Pizarro

Madrid, 2013

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



***Tratamiento de contaminantes clorados
y nitrogenados en medio acuoso
mediante catalizadores de metales
nobles soportados sobre arcillas
pilareadas***

MEMORIA

que para optar al grado de **Doctor en Ciencias Químicas**
presenta

Alejandro Herrero Pizarro

Directores: Dr. Juan José Rodríguez Jiménez

Dra. Carmen Belén Molina Caballero

Madrid, 2013

D. Juan José Rodríguez Jiménez, Catedrático de Universidad y Dña. Carmen Belén Molina Caballero, Profesora Titular de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química y pertenecientes al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: *“Tratamiento de contaminantes clorados y nitrogenados en medio acuoso mediante catalizadores de metales nobles soportados sobre arcillas pilareadas”*, presentado por D. Alejandro Herrero Pizarro, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos para ser presentado como Tesis Doctoral. Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid a 12 de octubre de dos mil trece.

Juan José Rodríguez Jiménez

Carmen Belén Molina Caballero

A mi familia y amigos

Agradecimientos

Quisiera dar las gracias a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo.

Me gustaría agradecer en primer lugar a los Dres. Juan José Rodríguez Jiménez y Carmen Belén Molina Caballero, el darme la oportunidad de realizar este trabajo y el apoyo constante durante estos últimos años. Por su dedicación y trabajo además de por sus correcciones y revisiones. También quiero agradecer la experiencia y ayuda prestada que los profesores José Antonio Casas y Ángel Fernández Mohedano me han procurado en la realización de los artículos.

Quiero agradecer a mis amigos Diego Gómez y Patricia González todo el apoyo durante la carrera, por sus ánimos y su ayuda en el laboratorio, además de por su buen carácter y amabilidad. A Sonia Blasco, por su amistad y su ayuda durante la realización de esta Tesis y por explicarme muchos aspectos sobre química.

Gracias a Alejandra Arévalo, José Luis Díaz, Cristina García, Cristina Martínez, Cristian Moya, Daniel Puyol, Elena Prieto, Elia Ruiz, Jesús López, Irene Castro, Salama Omar y Verónica Verdugo por los buenos ratos pasados. Gracias a Mounia Al Bahri y María Martín por ayudarme especialmente durante estos últimos años y la estancia.

Gracias a todos mis compañeros del módulo 6 y de la planta piloto con los que he compartido estos años de trabajo en el laboratorio, por su ayuda y trabajo de grupo. A Diana Jiménez, por ayudarme con el uso del equipo de medición de isothermas de adsorción.

Gracias a todos los compañeros y profesores de la Sección de Ingeniería Química por su ayuda desinteresada durante estos años.

También me gustaría dar las gracias a Luis Roperó, por hacer funcionar todo el laboratorio y profesionalidad sin la cual las cosas no funcionarían de la misma forma. A Alicia Polo por enseñarme el uso de respirometrías. A Víctor Ferro por traducirme un artículo entero del ruso al español. A Carolina Belver por resolverme dudas sobre arcillas. A Victor Monsalvo por su ayuda con los tratamientos biológicos. A Elena Aguirre por su trabajo infatigable buscando artículos.

I sincerely thank Professor Dr. Florence Epron for giving me the opportunity to work at the Laboratoire de Chimie Organique (LACCO) of the University of Poitiers and to assist me during the visit. I would also like to thank to my friend Tuomas Nevamperä for helping me and for the good times. Perkele! Thanks to Alejandra, Severine, Henry Joel, Said, Nelly and Michael and the other people for helping me in the lab.

A la Dra. Nieves Menéndez por ayudar en la caracterización y enseñarnos cosas sobre espectroscopia Mössbauer. Al Dr. J.L.G. Fierro por la ayuda con los análisis de XPS. Gracias al Dr. Jaime Cuevas. Gracias a los servicios comunes de investigación: a Rosa Sedano, Noemí González y Mario Ramírez del SIdI, y a los servicios del SEGAINVEX y del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. A las Dras. Carmen Carreño y Estíbaliz Merino por resolverme algunas dudas.

A mis amigos: Alberto, Cristina, David, Diego, José Ignacio, Miguel, Noemí, Paco, Pablo y Paula, por su amistad, su apoyo y su tiempo ☺.

Por último quiero agradecer a mi familia el apoyo constante durante la realización de este trabajo.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación para la realización de este trabajo a través del proyecto CTQ 2008-03988 y al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI 2009), cofinanciada por el Fondo Social Europeo.


Índice

1. Objetivos y resumen.....	1
2. Introducción.....	17
2.1. Arcillas.....	19
2.2. Aplicaciones de las arcillas pilareadas en catálisis.....	24
2.3. Hidrotratamiento aplicado a contaminantes clorados y nitrogenados.....	26
2.3.1. Hidrodecloración catalítica de compuestos aromáticos clorados.....	26
2.3.2. Hidrodecloración catalítica de clorofenoles.....	29
2.3.3. Hidrodecloración de biocidas (PCMC y PCOC).....	30
2.3.4. Hidrodecloración de pesticidas clorados (2,4-D y MCPA)...	31
2.3.5. Hidrotratamiento de compuestos nitrogenados y cloronitrogenados.....	32
2.3.6. Reducción catalítica de nitrato y nitrito.....	35
2.4. Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno.....	38
2.4.1. Procesos de oxidación avanzada con H ₂ O ₂	39
2.4.2. Proceso Fenton heterogéneo.....	40
2.4.3. Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno y catalizadores a base de arcillas pilareadas.....	41
2.5. Tratamientos combinados.....	43
2.5.1. Combinación de hidrodecloración catalítica y tratamiento biológico aerobio.....	44
2.5.2. Acoplamiento de oxidación biológica y tratamiento biológico aerobio.....	45
2.5.3. Acoplamiento de hidrodecloración y oxidación catalítica...	46

3. Metodología Experimental.....	49
3.1. Materiales.....	51
3.1.1. Síntesis de los catalizadores.....	51
3.1.2. Caracterización de los catalizadores.....	64
3.2. Ensayos de actividad y estabilidad.....	74
3.2.1. Experimentos de hidrotratamiento.....	74
3.2.2. Experimentos de oxidación.....	79
3.3. Métodos analíticos.....	81
3.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	81
3.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID).....	82
3.3.3. Cromatografía de gases con detector de masas.....	83
3.3.4. Cromatografía iónica.....	85
3.3.5. Determinación de carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO5).....	85
3.3.6. Análisis de peróxido de hidrógeno.....	86
3.3.7. Análisis de hierro lixiviado.....	87
3.3.8. Ensayos de biodegradabilidad por respirometría.....	87
3.3.9. Evaluación de la ecotoxicidad.....	88
4. Resultados de los experimentos de hidrotratamiento.	
Discusión.....	91
4.1. Hidrodecloración de 4-clorofenol con catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados sobre arcillas pilareadas.....	93
4.1.1. Efecto de la incorporación de Cerio.....	111
4.1.2. Catalizadores bimetálicos de Pd y Rh.....	119
4.2. Hidrodecloración de otros clorofenoles.....	127
4.3. Hidrodecloración de clorocresoles y pesticidas.....	137

4.4. Hidrotratamiento de compuestos cloronitrogenados.....	147
4.4.1. Hidrogenación de anilina en fase acuosa.....	148
4.4.2. Hidrodecloración de 4-cloroanilina.....	155
4.4.3. Hidrogenación de nitrobenzeno.....	157
4.4.4. Hidrodecloración de 4-CNB.....	158
4.4.5. Hidrogenación de 4-nitrofenol.....	162
4.4.6. Estudio cinético.....	163
4.4.7. Ecotoxicidad.....	165
4.5. Reducción catalítica de nitrato y nitrito.....	167
4.5.1. Caracterización de los catalizadores utilizados.....	168
4.5.2. Reducción catalítica de nitrito.....	173
4.5.3. Reducción catalítica de nitrato.....	175
 5. Resultados de los experimentos de oxidación avanzada.	
Discusión.....	185
5.1. Oxidación catalítica de 4-CP con AlFe25 y AlFe70.....	188
5.2. Oxidación catalítica de aguas residuales de la industria cosmética con AlFe25.....	192
5.3. Oxidación catalítica de 4-CP con bentonita calcinada a alta temperatura.....	194
5.4. Oxidación de anilina y ciclohexanona con catalizadores bimetálicos sobre arcillas pilareadas.....	198
 6. Resultados de los tratamientos combinados.....	205
6.1. Combinación de hidrodecloración catalítica y tratamiento biológico aerobio.....	207
6.2. Acoplamiento de oxidación catalítica con H ₂ O ₂ y tratamiento biológico aerobio.....	216

6.2.1. Caracterización de las arcillas utilizadas en la oxidación catalítica.....	217
6.2.2. Resultados de los experimentos de oxidación catalítica...	219
6.2.3. Ensayos de biodegradabilidad de los intermedios de oxidación.....	225
6.3. Acoplamiento de hidrodecloración y oxidación catalítica.....	231
6.3.1. Combinación de HDC y oxidación catalítica de PCMC con catalizadores bimetálicos Pd-Fe y Rh-Fe.....	232
6.3.2. Hidrodecloración y oxidación catalítica de 4-CP con catalizadores de Pd y Fe.....	244
7. Conclusiones.....	247
8. Nomenclatura.....	255
9. Bibliografía.....	261
10. Anexo. Publicaciones derivadas de la tesis.....	289



*Ten siempre a Ítaca en tu mente.
Llegar allí es tu destino.
Mas no apresures nunca el viaje.
Mejor que dure muchos años
Y atracar, viejo ya, en la isla,
Enriquecido de cuanto ganaste en el camino
Sin aguantar a que Ítaca te enriquezca.*

C. Cavafis

I Objetivos y Resumen

Imagen. Nanopartículas de Pd sobre arcilla pilareada.

1 Objetivos y Resumen



Objetivos y alcance del trabajo

La presente Tesis Doctoral se incluye dentro de la línea de investigación que se desarrolla en la Sección Departamental de Ingeniería Química de la UAM sobre el estudio de tratamientos catalíticos avanzados para la eliminación de compuestos clorados y nitrogenados de aguas residuales industriales. Los procesos estudiados son hidrodecloración con H_2 y oxidación avanzada con H_2O_2 .

Se estudia también la combinación de los mismos entre sí y con tratamiento biológico en la eliminación de clorofenoles, clorocresoles, compuestos nitrogenados y herbicidas, que pueden encontrarse como contaminantes en aguas residuales industriales e incluso en aguas naturales y que presentan, por lo general, alta toxicidad, baja biodegradabilidad y, en algunos casos, efectos cancerígenos. Para conseguir este objetivo se han preparado y ensayado catalizadores a base de arcillas pilareadas, con metales soportados: Pt, Pd y Rh para procesos de hidrotratamiento, Fe y Ti para oxidación catalítica y otros metales como precursores en la reducción de nitratos (Cu, In, Sn, Ag e Y).

La consecución del objetivo general implica una serie de objetivos específicos que se pueden resumir en los siguientes:

- **Estudio de la hidrodecloración de 4-CP en agua.** Se investiga el efecto de la fase activa empleada (Pt, Pd y Rh), de la cantidad de la misma incorporada al catalizador y de las temperaturas de reducción previa, así como la de reacción, sobre la actividad y la distribución de productos de reacción, en experimentos en discontinuo. Se analiza la cinética del proceso, en base a los esquemas de reacción que se proponen. Se estudia la estabilidad de los tres catalizadores y se analizan las posibles causas de desactivación de los mismos. Se estudia, además, el efecto de la incorporación de Ce en los

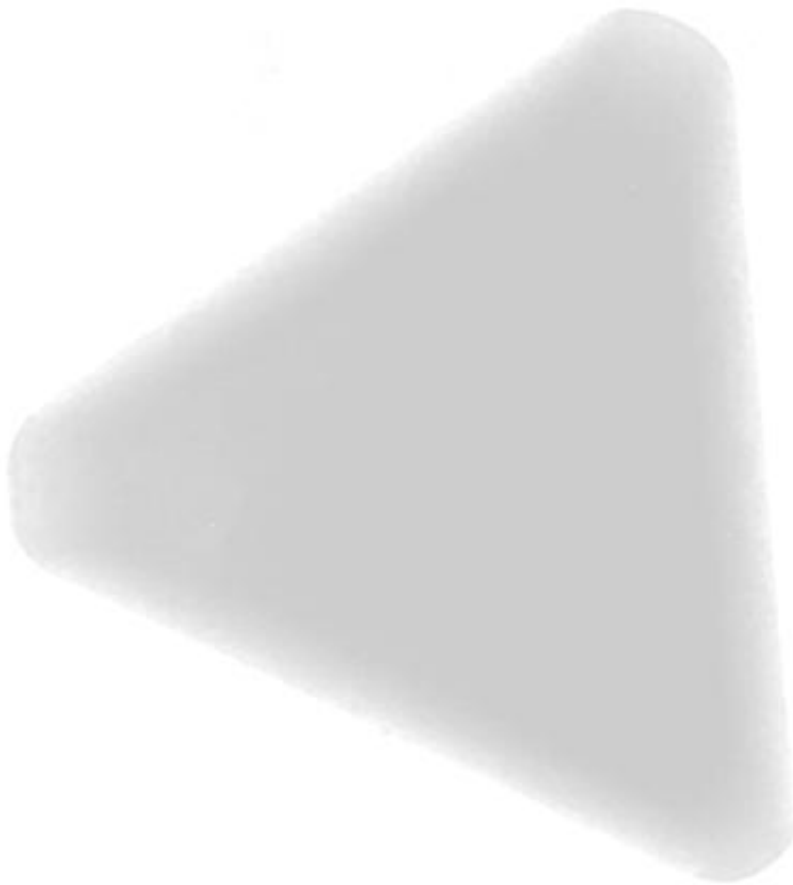
catalizadores de Pt e Ir. Se evalúa también la actividad de catalizadores bimetálicos Pd/Rh.

- **Estudio de la hidrodecloración de clorofenoles, clorocresoles y herbicidas fenoxiacéticos** con los catalizadores de Pd y Rh. Se han investigado las rutas de reacción para cada uno de los compuestos ensayados. Se analiza la actividad y selectividad de los catalizadores.
- **Estudio del hidrotratamiento de cloronitrobenceno, nitrobenceno, cloroanilina y anilina con el catalizador de Pd.** Se estudia la decloración y desnitrogenación de cloronitrobenceno y de sus productos de reacción en medio acuoso, con objeto de determinar la ruta de reacción y establecer la cinética de los procesos de decloración y desnitrogenación, estudiando también el efecto del pH, variable que afecta a la hidrólisis de anilina.
- **Estudio de la reducción de nitrato y nitrito en agua.** Se estudia el papel del Fe presente en la arcilla y de otros metales (Cu, In, Sn, Ag, Y) en la reducción de nitrato con catalizadores de Pd, así como el efecto del pretratamiento del soporte con ácido. Se han ensayado también otros metales (Pt, Pd, Rh, Ir) en la reducción catalítica de nitrito.
- **Estudio de la oxidación avanzada de 4-CP, anilina y aguas residuales de la industria cosmética.** Se estudia la actividad y la eficacia de mineralización de distintos catalizadores metálicos soportados sobre arcillas pilareadas. Se han preparado y ensayado catalizadores de Fe, de Pd-Fe y Rh-Fe. Se analiza el efecto de la temperatura de reacción y la relación H_2O_2/DQO empleada. En el caso de la anilina se estudia también la oxidación de su principal producto de hidrólisis, la ciclohexanona.

- **Evaluación de la eficacia de tratamientos combinados de hidrodecloración y oxidación** y de cada uno de ellos con posteriores tratamientos biológicos para identificar posibles sinergias y ventajas en la detoxificación o eliminación de compuestos clorados. Se ha seguido la evolución de la biodegradabilidad y la ecotoxicidad de los efluentes obtenidos tras las etapas de hidrodecloración y de oxidación con H_2O_2 de disoluciones acuosas de clorofenoles y p-cloro-m-cresol. Con este compuesto se ha estudiado el comportamiento de catalizadores bimetálicos de Pd-Fe sobre arcillas pilareadas.

1 Objetivos y Resumen





Resumen

Imagen. Nanopartícula de Pt.

1 Objetivos y Resumen



Resumen

La contaminación del medio en general y de las aguas en particular constituye uno de los problemas más importantes a nivel global como consecuencia del crecimiento de la población, el desarrollo industrial y el consumo de recursos. Este contexto exige soluciones acordes con criterios de sostenibilidad, basadas en la aplicación de procesos capaces de conjugar eficacia, coste e impacto global. La presencia de contaminantes tanto en el medio natural como en aguas residuales industriales ha requerido de una especial atención por parte de especialistas y autoridades. Esta preocupación creciente se ha traducido en la creación de unas políticas a nivel internacional que tratan de controlar y mitigar las consecuencias de su liberación al medio ambiente. Las medidas adoptadas para la depuración de los contaminantes de las aguas en la Unión Europea se han desarrollado considerablemente con la creación de un marco legal de protección ambiental cada vez más riguroso.

Las actividades desarrolladas en las industrias química, petroquímica, textil, papelera, de curtido, farmacéutica o agropecuaria, entre otras, generan como subproducto aguas contaminadas que requieren de tratamientos eficaces para la eliminación de una gran variedad de contaminantes. En concreto los clorofenoles y clorocresoles se emplean en procesos industriales para la generación de biocidas, fungicidas, herbicidas, tintes, resinas o protectores de la madera, produciéndose en grandes cantidades en la industria del blanqueo del papel y en la cloración de aguas. Por otra parte, la anilina y la cloroanilina se emplean en importantes procesos de producción de biocidas, plaguicidas, resinas o de polímeros como el poliuretano. Herbicidas como 2,4-D y MCPA se producen a partir de clorofenol o clorocresol y se emplean de forma dispersa sobre cultivos, causando contaminación tanto en el suelo como en aguas superficiales y subterráneas. Por su parte, el empleo masivo de fertilizantes conduce, entre otros problemas, a la presencia, en dichos compartimentos ambientales, de nitrato y nitrito por encima de niveles aceptables.

Entre las tecnologías destructivas más empleadas para el tratamiento de contaminantes orgánicos de carácter tóxico o recalcitrante, cabe destacar los procesos de oxidación química que, en determinadas condiciones, pueden eliminar la carga orgánica llegando a una alta mineralización. Dichos procesos pueden concretarse esencialmente en dos bloques: oxidación húmeda y avanzada. Los segundos operan en condiciones ambientales o, en todo caso, sensiblemente más suaves que los primeros y se basan en el empleo de radicales hidroxilo, de un alto potencial oxidante. La fuente y la vía de generación de dichos radicales configuran los distintos procesos de oxidación avanzada (POAs) desarrollados, entre los que cabe destacar el proceso Fenton. Éste, basado en su versión original en el sistema homogéneo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, ha conocido distintas variantes, que incluyen procesos catalíticos heterogéneos en lo que se conoce como oxidación húmeda catalítica con peróxido (CWPO).

La hidrodecloración catalítica (HDC) constituye una opción interesante, que configura una tecnología emergente para la detoxificación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos clorados. Se basa en el empleo de H_2 y un catalizador adecuado para conseguir la escisión del enlace C-Cl en condiciones suaves de presión y temperatura. Se ha utilizado mayoritariamente Pd como fase activa para este proceso, habiéndose ensayado también otros metales preciosos y de transición.

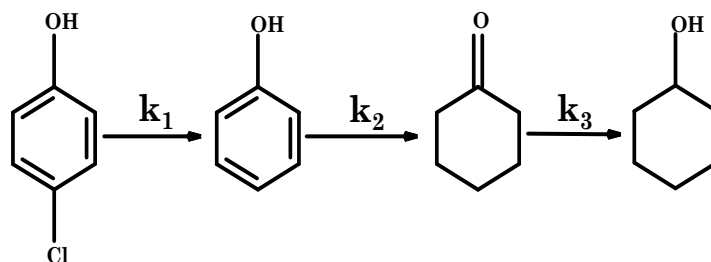
La tecnología de hidrotratamiento puede aplicarse también a contaminantes que contengan nitrógeno, como aminas y nitroderivados. Asimismo, se ha empleado en la reducción catalítica de nitrato y nitrito.

En este trabajo se han estudiado tanto el proceso Fenton heterogéneo, como la HDC, como posibles soluciones para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos conteniendo Cl y N empleando para ello catalizadores monometálicos y bimetálicos con distintas fases activas (Pt, Pd, Rh, Ir, Fe, etc..) soportadas en arcillas pilareadas con Al. Todos los

catalizadores preparados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (DRX, BET, TFRX, ICP, SEM, TEM, XPS, etc.).

En primer lugar se estudia la HDC de 4-clorofenol (4-CP), con catalizadores de Pt, Pd y Rh. Se analiza la dispersión metálica de los catalizadores preparados que resultó mayor para el de Rh. Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en reactor discontinuo tipo tanque agitado para la fase líquida, con alimentación continua de H₂. Se ha seguido la evolución de los productos de reacción y de indicadores como la ecotoxicidad y biodegradabilidad. En reactor de lecho fijo, con alimentación continua, se han llevado a cabo ensayos de estabilidad de los catalizadores de larga duración. Se ha analizado el efecto de distintas variables de operación sobre la eficacia del proceso: contenido metálico del catalizador (0,5-3%), temperatura de reacción (25-50 °C), temperatura de reducción previa del catalizador (90-400 °C), siempre operando a 1 atm de presión, con 1 g/L de catalizador y 100 mg/L de concentración inicial de 4-CP y en exceso de H₂. La actividad de los tres catalizadores mejora siempre con una reducción (H₂) previa a 90-200 °C, asociándose el descenso de la actividad catalítica a temperaturas superiores de reducción con la pérdida de dispersión metálica, causada en gran medida por la sinterización de la fase activa.

Se seleccionaron las siguientes condiciones de operación: T=25°C, T reducción (2h) =90 °C, P=1 atm, Q_{H2}=50 mLN/min, [cat]=1 g/L, en las que los tres catalizadores mostraron una buena actividad, siendo el de Rh el que proporcionó valores más altos de velocidad inicial de reacción. A partir de los resultados experimentales se pudo comprobar que con el catalizador de Pd se consigue una hidrogenación hacia fenol y ciclohexanona mientras que con los de Rh y Pt la hidrogenación es más profunda produciéndose ciclohexanol como producto final. Se propone un modelo cinético sobre un esquema de reacciones en serie, como el que se muestra a continuación para los tres catalizadores:

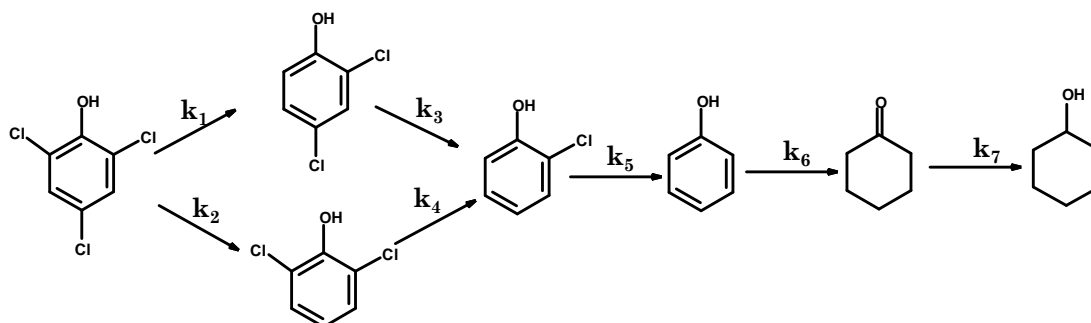


Para la energía de activación aparente en el intervalo de temperaturas 25-50 °C, se han obtenido valores de 56 ± 11 , 39 ± 9 y 21 ± 5 kJ/mol para los catalizadores de Pt, Pd y Rh, respectivamente. Los catalizadores de Rh y Pd sufrieron una mínima desactivación al cabo de 300 h en operación (75 L/g de catalizador). La desactivación fue mayor en el catalizador de Pt, asociándose en gran medida a envenenamiento por adsorción de especies orgánicas cloradas.

Se consiguió mejorar la actividad del catalizador de Pt en la HDC de 4-CP mediante la incorporación de Ce, atribuyéndose dicha mejora a una mayor dispersión metálica. Por el contrario, en los catalizadores de Ir, también preparados en este trabajo, se observó una disminución de actividad con la incorporación de cerio.

Con objeto de conjugar la alta capacidad hidrogenante del catalizador de Rh y la estabilidad del de Pd se estudió la HDC de 4-CP con catalizadores bimetalicos Pd/Rh. Aumentando la proporción de Rh se consiguieron niveles más altos de decloración (que llega a ser completa) y una hidrogenación más profunda en la cadena de reacción. Se han conseguido excelentes resultados con un catalizador con 0,75% de Pd y 0,25% de Rh.

La HDC de otros clorofenoles como 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) se llevó a cabo en las condiciones de operación seleccionadas para el 4-CP. A partir de los productos analizados, se propone el siguiente esquema de reacción, en el que la formación de ciclohexanol tiene lugar solo con el catalizador de Rh.



La velocidad de las reacciones implicadas disminuye con el grado de cloración de la molécula, no observándose la formación de 4-CP en ningún caso.

La HDC de los clorocresoles PCMC y PCOC, en las mismas condiciones de operación conduce a la formación de cresol, metil-ciclohexanona y metil-ciclohexanol, observándose la formación de este último únicamente con el catalizador de Rh. La velocidad de HDC disminuye según: 4-CP>PCMC>PCOC.

Se ha estudiado la HDC de los herbicidas 2,4-D y MCPA con los catalizadores de Pd y Rh. Se ha podido constatar para ambos contaminantes la ruptura del enlace éster, dando lugar a la formación de un ácido y derivados de fenol o cresol con ambos catalizadores. El conocimiento de las rutas de HDC de clorofenoles y clorocresol permite elucidar las rutas de reacción para estos herbicidas. Dependiendo del catalizador empleado se han obtenido distintos resultados, alcanzándose una decloración completa y una hidrogenación más profunda con el catalizador de Rh.

El hidrotratamiento de 4-cloronitrobenceno en fase acuosa con el catalizador de Pd dio como resultado una rápida y total decloración y una lenta desnitrogenación de la molécula bajo condiciones suaves de operación ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, con $[4\text{-CNB}]_0 = 100\text{ mg/L}$ y $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$). El tratamiento dio como resultado la formación de azobencenos, en ocasiones clorados, que desaparecen totalmente tras el hidrotratamiento, para dar nitrobenceno, anilina y ciclohexanona. La HDC de 4-cloroanilina en las mismas

condiciones dio como resultado la decoloración total de este compuesto en menos de una hora de reacción y la obtención mayoritaria de anilina y ciclohexanona como productos de reacción.

La actividad del catalizador de Pd en la desnitrogenación de anilina se estudió a distintos pH. Dicha actividad es mayor en medio ácido, alcanzándose un máximo a pH 3 con una selectividad a ciclohexanona del 80%. La hidrogenación de nitrofenol dio como único producto 4-aminofenol.

Se han llevado a cabo experimentos de reducción catalítica de nitrato y nitrito, en condiciones suaves (25 °C, 1 atm), en reactor discontinuo con alimentación continua de H₂+CO₂. La reducción de nitrito se realizó con catalizadores monometálicos de Pd, Pt, Ir y Rh (5%), alcanzándose conversión total en todos los casos excepto con el de Ir, partiendo de 100 mg/L de NO₃⁻ o NO₂⁻. Se alcanzó una mayor actividad y selectividad a N₂ (87%) con el catalizador de Pd, que se seleccionó para la síntesis posterior de catalizadores bimetálicos para la reducción selectiva de nitrato. Este estudio se llevó a cabo con catalizadores de Pd/In, Pd/Sn y Pd/Cu, siendo el primero de ellos el que produjo mejores resultados, con una selectividad a N₂ próxima al 90%.


En cuanto a la oxidación con H₂O₂, se ha estudiado la de 4-CP, a 30-50 °C, con catalizadores de Fe soportado sobre arcillas pilareadas. Se alcanzaron conversiones completas de 4-CP en 2 h de reacción con reducciones de COT del 70%. Se observó una lixiviación importante de Fe, atribuida, fundamentalmente, a la acción del ácido oxálico formado, esencialmente refractario a la oxidación en las condiciones de operación empleadas. Se han tratado aguas residuales de la industria cosmética, a temperatura más alta (90 °C), consiguiéndose reducir la DQO en un 80 %, aunque con relación H₂O₂/DQO₀ doble de la estequiométrica. En la oxidación de anilina se consiguió, a 80 °C, conversión completa de dicho compuesto, con una reducción de COT del 72%. Como productos de reacción se identificaron


algunas especies nitrogenadas, como azobencenos y nitrofenoles, junto con distintos ácidos orgánicos, comúnmente obtenidos en procesos de oxidación.

Se analizó la ecotoxicidad y biodegradabilidad de los efluentes de oxidación de 4-CP e HDC de clorofenoles y PCMC, información importante para evaluar estrategias basadas en la combinación de ambos procesos entre sí y con tratamientos biológicos.

En la HDC de clorofenoles, la alta selectividad a ciclohexanol del catalizador de Rh conduce a efluentes de muy baja ecotoxicidad. Otro tanto cabe señalar en el caso del PCMC, siendo el metil-ciclohexanol el producto menos ecotóxico. Se llevaron a cabo ensayos respirométricos de dichos efluentes, en los que se constató la mejora de la biodegradabilidad tras la HDC de PCMC. Una hidrogenación más en profundidad se traduce en una menor biodegradabilidad del efluente, lo que exige un control adecuado de la etapa de HDC de cara a su combinación con un tratamiento biológico posterior.

1 Objetivos y Resumen





*Con su carne y su sangre, mezclará la arcilla,
De este modo el dios y el hombre estarán asociados,
Reunidos en la arcilla*
Poema de Atrahasis

2 Introducción

Imagen. Nanopartículas de Pd-In.

2 Introducción



2.1. Arcillas pilareadas

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados con estructura laminar. Por lo general, presentan cargas eléctricas negativas en sus láminas, lo que hace que existan cationes adsorbidos en el espacio interlaminar, que compensan su carga, pudiendo, en algunos casos, absorber agua en dicho espacio, lo que provoca su expansión al humectarse y su retracción al secarse (Mooney et al., 1952a, 1952b). Las arcillas son materiales muy versátiles y cada año se utilizan millones de toneladas en todo el mundo, no solo como materiales cerámicos o de construcción sino también como adsorbentes o soportes catalíticos, intercambiadores iónicos, etc., dependiendo de sus propiedades específicas (Konta, 1995, Gatica y Vidal, 2010,). Se deben diferenciar dos clases de arcillas, catiónicas y aniónicas o hidróxidos dobles laminares (HDLs) (Vaccari, 1999, Forano et al., 2006).

Principios estructurales de las arcillas de tipo esmectita

En la Tabla 2.1 se detalla la clasificación de los principales tipos de arcillas. Estructuralmente son aluminosilicatos bidimensionales cuyas láminas están compuestas por capas en coordinación tetraédrica (formadas por unidades SiO_4) y octaédrica (formadas por Al o Mg). Entre ellas destaca el grupo de las esmectitas, cuyas propiedades estructurales permiten su aplicación en multitud de usos. Dichas esmectitas, dependiendo de la composición de la capa octaédrica, pueden ser trioctaédricas, cuando todos los huecos octaédricos son ocupados por cationes divalentes, formando una capa de tipo brucita $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, o dioctaédricas, cuando los cationes trivalentes como Al^{3+} ó Fe^{3+} ocupan 2/3 de las posiciones, formando una capa de tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dentro de estas últimas se encuentran las variedades alumínicas (montmorillonita y beidellita) y la variedad rica en hierro (nontronita). Las montmorillonitas se diferencian de las beidellitas por la posición de la carga

2 Introducción

en las láminas (sitios octaédricos), carga que procede de cationes divalentes (Mg^{2+} y Fe^{2+}) en las primeras y de cationes trivalentes (Al^{3+}) en la segunda.

Tabla 2.1. Clasificación de los diferentes tipos de arcillas ([Bailey, 1980](#)).

Tipo	Estructura laminar	Carga (X)	Especies interlaminares	Capa octaédrica	Subgrupo	Especies
Serpentina-Caolín	1:1	Muy baja $X \approx 0$	-	Di-Tri	Serpentinas Caolines	Crisotilo Caolinita
Talco-Pirofilita	2:1	$X \approx 0$	-	Di-Tri	Talcos Pirofilitas	Talco Pirofilita
Esmectita	2:1	Baja $0,6 < X < 1,2$	Cationes hidratados (pueden ser monovalentes)	Di-Tri	Saponitas Montmorillonitas	Saponita Hectorita Montmorillonita Beidellita Nontronita
Vermiculita	2:1	Media $1,2 < X < 1,8$	Cationes hidratados (Mg)	Di-Tri	Versiculitas trioctaédricas Versiculitas dioctaédricas	Vermiculita dioctaédrica Vermiculita trioctaédrica
Mica	2:1	Alta $X \approx 2$	Cationes sin hidratar (K)	Di-Tri	Micas trioctaédricas Micas dioctaédricas	Flogopita Biotita Moscovita Pargonita
Mica quebradiza	2:1	Muy alta $X \approx 4$	Cationes sin hidratar (divalentes)	Di-Tri	Micas queb. trioctaédricas	Clintonita Donbassita
Clorita	2:1	Variable	Capa hidroxioctaédrica	Di-Tri	Cloritas trioctaédricas Cloritas dioctaédricas	Clinocloro Donobassita
Sepiolita Paligorskita	2:1	Variable	Cualquiera	Di:tri	Sepiolitas Paligorskitas	Sepiolita Paligorskita

Los diferentes tipos de arcillas se diferencian por el número y disposición de las capas tetra y octaédricas presentes en su estructura, formando láminas o paquetes estructurales, cuya composición varía de unas arcillas a otras. La distancia entre un plano de uno de estos paquetes y el correspondiente al siguiente se denomina espaciado basal, d_{001} o espaciado c.

Las láminas de arcilla se atraen entre sí mediante enlaces débiles de Van der Waals, por puentes de hidrógeno o por cationes si existe carga estructural no compensada. Se dan, por tanto, sustituciones entre el Al^{3+} (o Fe^{3+} minoritariamente) y el Si^{4+} en la capa tetraédrica y entre el Mg^{2+} y el Fe^{2+} por el Al^{3+} o el Fe^{3+} en la capa octaédrica. De este modo se crean cargas negativas, generalmente en la superficie de las capas tetraédricas, debiendo

ser compensadas por los cationes de cambio presentes en el espacio interlamilar.

Los minerales de arcilla más empleados en la síntesis de arcillas pilareadas pertenecen al grupo de las esmectitas con una relación entre capas 2:1 (2 capas tetraédricas por cada octaédrica). La montmorillonita es un tipo de esmectita dioctaédrica en la que el Mg sustituye, en algunos casos, al Al en la capa octaédrica. La bentonita es una roca constituida mayoritariamente por minerales del grupo de las esmectitas, como la montmorillonita. Este mineral fue descrito en 1898 para materiales arcillosos procedentes de “Benton Shale” en Wyoming (EEUU) ([Knight, 1898](#)). Las esmectitas más comunes presentes en la bentonita son las de las series de la montmorillonita-beidellita. Estos materiales se forman en el proceso de diagénesis, por alteración de materiales rocosos preexistentes. Según estadísticas del Instituto Geominero Español (IGME), en España se extraen entre 145.000 y 160.000 t/a de bentonita, principalmente en las cuencas de Madrid, Toledo (Yuncos) y Almería (Cabo de Gata).

Arcillas pilareadas

Las arcillas pilareadas son materiales en los que la arcilla natural o sintética se ha conseguido modificar aumentando sus valores de espaciado basal y área superficial. Se desarrollaron como alternativa a las zeolitas, al presentar características similares en cuanto a tamaño de poro, que es igual o superior al de éstas. Las arcillas pilareadas pueden modularse variando las condiciones en la síntesis, como el tipo de agente pilareante, tipo de arcilla, tamaño de partícula, procedimiento, etc. Se pueden obtener materiales con alta superficie específica (más de 600 m²/g), gran diversidad de propiedades, tanto estructurales como catalíticas y texturas con tamaño de poro controlado.

Las arcillas pilareadas se sintetizan mediante el intercambio catiónico de los iones presentes en la arcilla natural (Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , etc..) por polihidroxicationes de Al, Fe, Ni, Ga, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Cu, Zr o Ti. Las condiciones de síntesis que afectan a la formación de pilares de óxidos metálicos son: concentración del metal en la disolución pilareante, pH, temperatura de preparación y temperatura y tiempo de envejecimiento.

Tras el intercambio y secado se lleva a cabo una etapa de calcinación por la cual los polihidroxicationes intercambiados se transforman en los correspondientes óxidos metálicos, que se unen fuertemente a las láminas de arcilla, formando pilares en el espacio interlaminar. Se consigue así un aumento del área superficial y del tamaño de poro, a la vez que una estructura con alta resistencia térmica y mecánica. El interés por estos materiales ha llevado a la publicación de monografías que recogen sus propiedades y aplicaciones como catalizadores (Mitchell, 1990, Bergaya et al., 2006, Gil et al., 2010, Humphrey y Boyd, 2011).

Las arcillas pilareadas con Al han sido las más utilizadas como soportes catalíticos en la bibliografía. En su síntesis se ha comprobado que la principal especie existente en la disolución pilareante son polioxocationes formados por 13 átomos de Al. Estos son conocidos como ion Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$. El tamaño de este ión es de 8-10 Å, similar al espacio interlaminar de este tipo de arcillas (Brindley y Sempels, 1977, Lahav et al., 1978, Vaughan y Lausier, 1980). El ion Keggin se ha usado para preparar arcillas pilareadas con espaciados basales d_{001} alrededor de 17-18 Å y térmicamente estables a más de 500 °C (Brindley y Sempels, 1977, Mieke et al., 1997). Dicha estabilidad se debe a la anteriormente comentada formación de óxidos de Al tras la deshidratación y deshidroxilación de los polioxocationes Al_{13} a alta temperatura (Pinnavaia et al., 1983, Schoonheydt et al., 1994). Sin embargo, bajo condiciones hidrotérmicas, esta estructura de pilares puede colapsar. En la calcinación puede ocurrir que el agente pilareante abandone los espacios interlaminares de la arcilla y se degrade in situ, dando lugar a hidróxidos de aluminio (pseudo-cloritas). Por DRX se ha

llegado a la conclusión de que el ion Keggin, mediante calcinación, pierde las moléculas de agua de su estructura y, después, los grupos OH, dando lugar finalmente a la formación de Al_2O_3 , el cual no se rehidrata, manteniendo aproximadamente un tamaño de espaciado basal de 1,9 nm (Aceman et al., 1997, Aceman et al., 2000). La pérdida de la estructura de la arcilla comienza a partir de 800-900 °C. La estabilidad de las arcillas pilareadas en función de la temperatura de calcinación depende de la naturaleza de las arcillas y de la composición de los pilares. El pilareamiento puede ser confirmado por aumentos en los espaciados interlaminares medidos indirectamente mediante DRX y del área BET.

El aumento del tamaño de poro hace accesibles los centros activos que se encuentran en el interior de los microporos, dotando a estos materiales de “selectividad de forma”, derivada de la distinta accesibilidad de las moléculas a los poros. El tamaño de poro viene determinado por la distancia interlaminar (que depende de las especies intercaladas), así como por la distancia lateral, la cual depende de la densidad de carga de la arcilla. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del aumento del espacio interlaminar de la arcilla al introducir los polioxocaciones de Al.

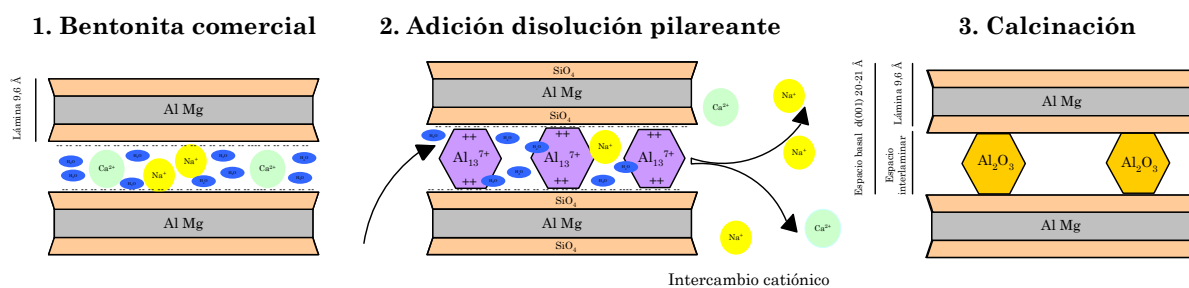


Figura 2.1. Esquema de pilareamiento con polioxocaciones de Al de una bentonita.

Las arcillas pilareadas poseen, además, una alta densidad de centros ácidos, que permiten su aplicación como catalizadores en procesos en los que sea necesario conjugar acidez y accesibilidad a los centros activos. El número y la fuerza de estos centros ácidos en materiales arcillosos son factores importantes en las aplicaciones catalíticas (Pinnavaia et al., 1983, Occelli y Tindwa, 1983). Estos centros ácidos pueden ser de tipo Brønsted y/o Lewis.

Bagshaw y Cooney (1993a, 1993b) comprobaron que los segundos están asociados con la cantidad y tipo de pilares presentes mientras que la acidez Brønsted se localiza en las láminas de arcilla originales y en los pilares conjuntamente.

2.2. Aplicaciones de las arcillas pilareadas en catálisis

La primera aplicación industrial de las arcillas como catalizadores data de 1911. Las arcillas activadas con ácido se han utilizado desde 1928 para el craqueo de fracciones pesadas de petróleo (Proceso Houdry) (Heinemann, 1997), aunque en la década de los 60 fueron reemplazadas por las zeolitas debido a su mayor actividad y selectividad (Vicente et al., 2013). Los primeros estudios sobre arcillas pilareadas se realizaron en los años 40, empleando compuestos orgánicos como agentes pilareantes. Barrer y Mcleod (1955) observaron la variación en la distancia entre las láminas de arcilla en función de las especies catiónicas introducidas.

Tras la primera crisis del petróleo, en la primera mitad de los 70, se comenzaron a utilizar arcillas pilareadas, preparadas por intercambio con especies polioxocatiónicas, como catalizadores con poros anchos que permiten el acceso a los centros activos de grandes moléculas para el refinado de fracciones pesadas. Las aplicaciones más prometedoras, tanto de las arcillas en sí como de las modificadas, se presentan en el desarrollo de la química orgánica y de la química fina (Nagendrappa, 2011).

Arcillas pilareadas como catalizadores y soportes catalíticos.

Se han desarrollado multitud de trabajos relacionados con arcillas pilareadas y materiales afines, situándose en cerca de 4.000 los artículos en revistas científicas y casi 400 las patentes (Pinnavaia, 2010). En la Figura

2.2 se recoge la distribución de estas últimas, referentes a la síntesis y aplicaciones de arcillas pilareadas en los últimos 20 años. Aproximadamente la mitad versan sobre su preparación siendo la otra mitad relativas a aplicaciones catalíticas y otros procesos. De éstas, casi la mitad están relacionadas con procesos de la industria petroquímica (craqueo, hidrocrqueo, conversión, hidroconversión). Por otro lado, se han registrado numerosas aplicaciones medioambientales para estos materiales, como la reducción de óxidos de nitrógeno, desulfuración u oxidación, entre otros. En esta figura se recogen, además, las publicaciones de los últimos 30 años acerca de la utilización de arcillas pilareadas como catalizadores. Como puede verse, las líneas de investigación con una mayor atención han sido las relacionadas con la industria petroquímica, la oxidación catalítica y la reducción catalítica selectiva de NO_x (Belver, 2010).

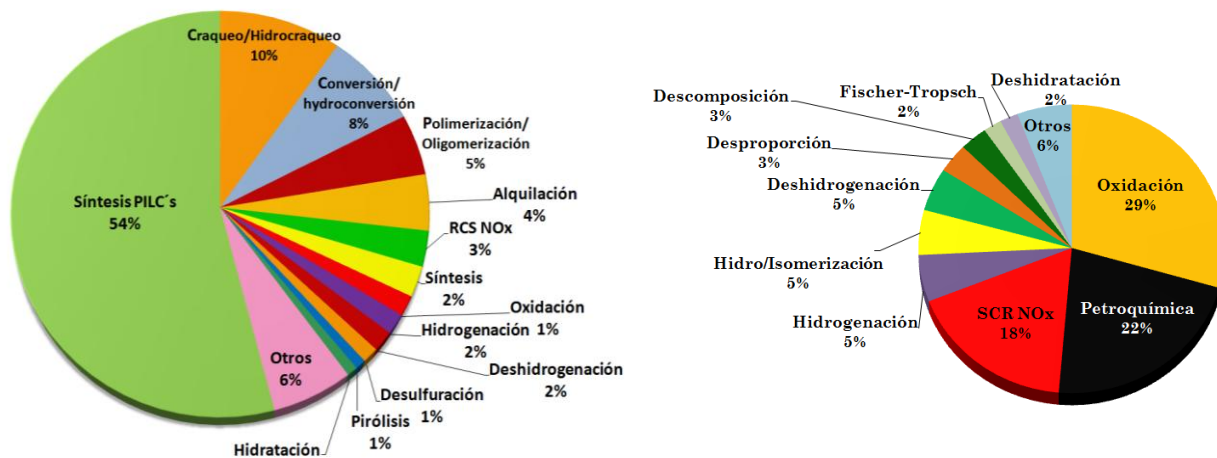


Figura 2.2. Patentes registradas (246) y publicaciones sobre aplicaciones catalíticas con arcillas pilareadas (516).

2.3. Hidrotratamiento aplicado a contaminantes clorados y nitrogenados

Dentro de los procesos de hidrogenación, el número de trabajos dedicados al hidrotratamiento de diferentes contaminantes en fase acuosa ha aumentado de manera muy significativa en los últimos 30 años. Este tipo de procesos se utiliza para reducir la toxicidad asociada a dichos compuestos y mejorar la biodegradabilidad de aguas residuales industriales que los contengan, o bien para eliminar compuestos inorgánicos presentes en las aguas, como nitrato o nitrito. Los hidrotratamientos más estudiados en fase acuosa son los relacionados con la hidrodecloración catalítica (HDC) de compuestos aromáticos clorados, debido a la gran cantidad de los mismos emitidos al medio ambiente en efluentes industriales, herbicidas o biocidas. Los procesos de hidrogenación se utilizan, pues, en el ámbito de la depuración de aguas en hidrodeshalogenación (Keane, 2005), hidrodesnitrogenación (Sokolskii et al., 1982) e hidrodesoxigenación (Benitez y Del Angel, 2011).

2.3.1. Hidrodecloración catalítica de compuestos aromáticos clorados

Los compuestos organoclorados son sustancias persistentes, incluidas en las listas de sustancias prioritarias de la Unión Europea y de la EPA debido al riesgo medioambiental que supone su liberación al medio. Los compuestos organoclorados suelen generarse como subproductos en procesos industriales donde interviene el cloro y sus derivados, como en el blanqueo de pastas celulósicas, producción de resinas, plastificantes, antioxidantes, aceites, colorantes, explosivos, desinfectantes, disolventes, líquidos hidráulicos, refrigerantes o pesticidas. La hidrodecloración catalítica (HDC) ha sido desarrollada como una técnica efectiva en la eliminación de

compuestos orgánicos clorados, convirtiéndolos en compuestos menos tóxicos y más biodegradables, vía sustitución del cloro por hidrógeno. En la HDC tienen lugar las siguientes etapas (Figura 2.3):

- Quimisorción disociativa de H_2 sobre el catalizador.
- Hidrogenólisis del enlace C-Cl, con formación de HCl.
- Hidrogenación posterior de los productos primarios de HDC.

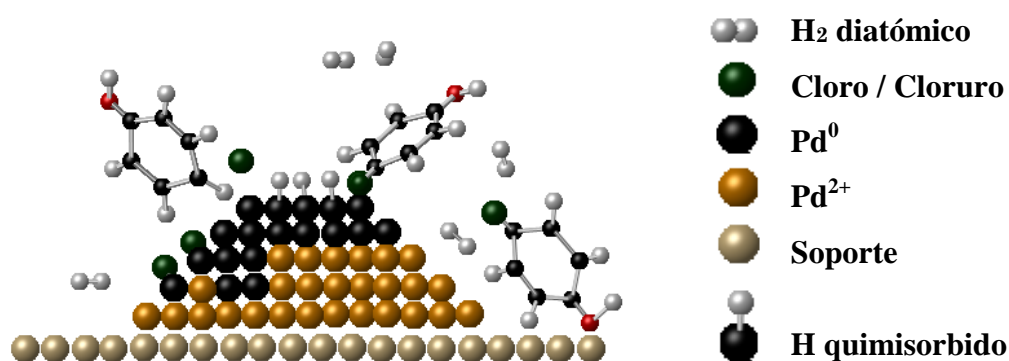


Figura 2.3. Esquema de la HDC de 4-CP.

Muchos de los trabajos sobre HDC de compuestos organoclorados en fase acuosa se han centrado en la eliminación de compuestos diana como los clorobencenos ([Aramendía et al., 1999](#), [Yoneda et al., 2008](#)), clorofenoles ([Calvo et al., 2009](#), [Diaz et al., 2011b](#)), cloroetilenos ([Perrone et al., 1998](#), [Ordóñez et al., 2010](#)), bifenilos policlorados (PCB) ([Yang et al., 2007](#), [Yang et al., 2011](#)), cloronitrobencenos y cloroanilinas. Otros compuestos, como los pesticidas clorados, hexaclorociclohexano ([Ukisu y Miyadera, 2005](#)), DDT, CFC's, piridinas cloradas, alaclor ([Calvo et al., 2008](#)), aldrín, dieldrín, toxafeno o diurón ([Al Bahri et al., 2013b](#)) han sido menos estudiados. En la Figura 2.4 se recogen los metales empleados como fase activa. El Pd ha sido el más utilizado, debido a su alta actividad y su estabilidad. También se han empleado Pt, Rh, Ni y Fe, entre otros.

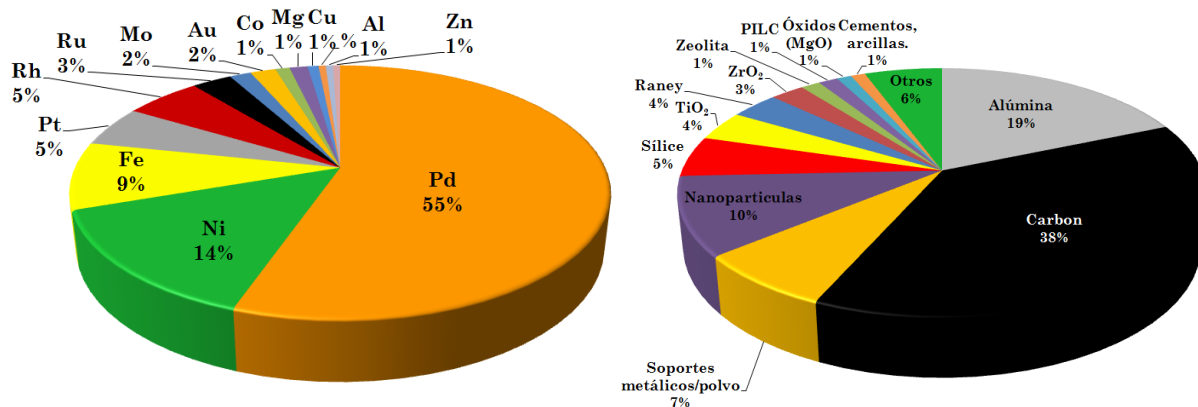


Figura 2.4. Fases activas y soportes catalíticos empleados en HDC en fase líquida (276 publicaciones).

Como puede verse en la Figura 2.5, los clorofenoles y clorobencenos han sido los compuestos más estudiados en la bibliografía de los últimos 20 años, protagonizando juntos en torno a la mitad de los trabajos publicados.

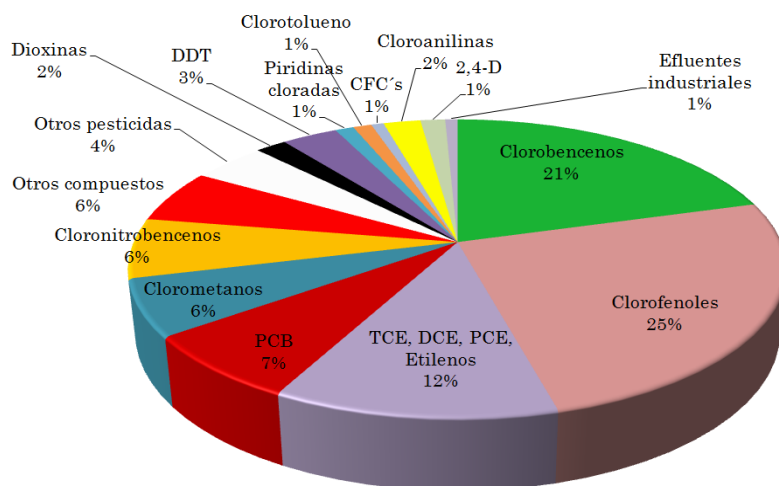


Figura 2.5. Compuestos químicos tratados por HDC en fase líquida (280 publicaciones).

2.3.2. Hidrodecloración catalítica de clorofenoles

Los primeros estudios relacionados con la HDC de clorofenoles se realizaron a principios del siglo XX ([Sabatier, 1922](#)), experimentando un considerable crecimiento durante los últimos 30 años en lo que se refiere a aplicaciones en procesos de descontaminación.

Los clorofenoles aparecen recogidos como contaminantes de interés prioritario en disposiciones de la UE y la EPA. Algunos como el pentaclorofenol (PCP) han sido incluidos en la Decisión Europea 2455/2001/CE, en la reciente Directiva 2013/39/UE de sustancias prioritarias y en la USEPA Clean Water Act. La Ley 10/1993 de vertido de aguas residuales industriales a la red de saneamiento integral, en la Comunidad de Madrid, los clasifica como residuos tóxicos y peligrosos (término hoy día obsoleto) en su Anexo I siendo prohibido su vertido. Estos compuestos han sido extensivamente utilizados como bactericidas, desinfectantes, en la síntesis de pesticidas y colorantes y como agentes para proteger la madera ([Bovkun et al., 2005](#)).

En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la HDC de 4-CP. Durante la misma se produce una decloración a fenol y sucesivas hidrogenaciones ([Kovenklioglu et al., 1992](#)) para dar ciclohexadienol y ciclohexenol, que es hidrogenado a ciclohexanona o ciclohexanol ([Mihailović y Čeković, 1971](#)). La ciclohexanona puede hidrogenarse a su vez a ciclohexanol. Condiciones severas (altas presiones y temperaturas), favorecen la hidrogenolisis del enlace C-OH ([Bovkun et al., 2005](#)), dando lugar a benceno, ciclohexeno y ciclohexano ([Talukdar et al., 1993](#), [Shin y Keane, 1999](#), [Calvo et al., 2004](#)).

Para llevar a cabo estas reacciones suelen emplearse metales nobles como fase activa, debido a la multiplicidad de estados electrónicos superficiales de baja energía, que pueden dar o aceptar electrones en los procesos de formación o ruptura de enlaces en la superficie. Metales como Ir, Pd, Pt, Re, Rh y Ru son adecuados para catalizar la hidrogenolisis de los enlaces C-Cl ([Felis et al., 1999](#), [Calvo et al., 2004, 2005, 2006](#), [Diaz et al., 2008, 2009](#),

2011b, Yuan y Keane, 2007, de Pedro et al., 2011, Molina et al., 2010b, 2012). Desde el punto de vista medioambiental, los productos obtenidos en la HDC de 4-CP presentan una menor toxicidad que éste, siendo el ciclohexanol el producto menos ecotóxico (Ilori, 1999, Keane, 2005).

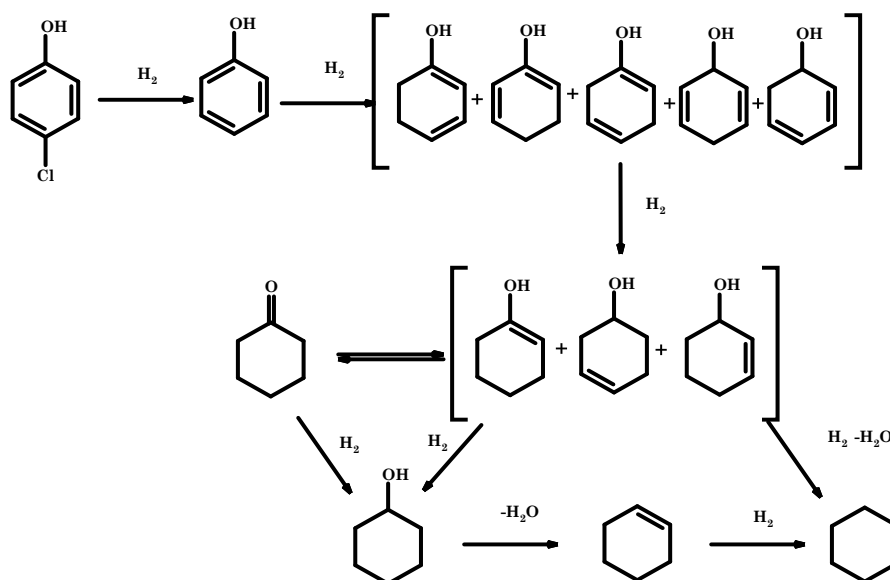


Figura 2.6. Esquema de la HDC de 4-clorofenol e hidrogenación de fenol (Mihailović y Čeković, 1971).

2.3.3. Hidrodecloración de biocidas (PCMC y PCOC)

El *p*-cloro-*m*-cresol (PCMC) se utiliza como germicida y conservante en diversos productos y procesos industriales, llegando a alcanzar una producción mundial de 500 t/a (Mukhopadhyay, 2005). Actualmente se encuentra bajo revisión por la UE y ha sido declarado contaminante prioritario por la EPA. Está presente en efluentes industriales de sectores como el petroquímico y de transformación de carbón (Shivaraman y Pandey, 2000). La directiva 98/8/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la comercialización de biocidas, determinó que este tipo de compuestos deben ser evaluados por su gran impacto medioambiental y sobre la salud humana. En la bibliografía existen trabajos sobre el tratamiento de aguas con PCMC mediante oxidación catalítica (Xu y Wang, 2011) así como el de su producto de descloración *m*-cresol (Yumin et al., 1998, Kavitha y

Palanivelu, 2005, Santos et al., 2006, Flox et al., 2007, Kshirsagar et al., 2008). Los tratamientos biológicos, tanto aerobios como anaerobios, no han conseguido una eficiente eliminación de estos compuestos (Masunaga et al., 1986, Veeresh et al., 2005, Saravanan et al., 2008, Jiang et al., 2010) siendo prometedores los resultados obtenidos en la combinación de tratamientos de oxidación y biológicos (Suarez-Ojeda et al., 2007). Por su parte, el PCOC se utiliza en la síntesis de herbicidas clorados como el MCPA, entre otros.

2.3.4. Hidrodecloración de herbicidas clorados (2,4-D y MCPA)

Los herbicidas son compuestos que generan un problema de contaminación dispersa debido a su uso en el sector agrícola. Se debe tener en cuenta que no más del 0,1 % de estos productos químicos ejercen su función llegando a su objetivo, siendo desperdiciado más del 99,9 %, cantidad que termina expuesta al medio, contaminando suelos, aguas superficiales y subterráneas (Pimentel, 1995). Los herbicidas fenoxiacéticos incluyen varias especies formadas por un anillo aromático, que puede estar o no clorado, y algún grupo ácido. Su acción se centra en producir crecimientos anormales de las plantas al distorsionar la función de las hormonas sexuales. La actividad de estos herbicidas depende del grado y posición del halógeno en la parte aromática (Türker, 2000). Los herbicidas 2,4-D y MCPA fueron desarrollados desde mediados del siglo XX con el objetivo de mejorar la producción agrícola y con fines bélicos (Troyer, 2001). En la actualidad, el 2,4-D es uno de los herbicidas más usados en el mundo, habiéndose llegado a producir más de 100.000 t/a (Indian Institute of Science, 2004). La toxicidad de este herbicida se ha estudiado en varios trabajos, clasificándolo como un agente moderadamente tóxico (Clase II) de acuerdo con los criterios de la OMS, que recomienda un valor límite de 0,1 ppm en aguas potables. Ambos herbicidas fueron evaluados e incluidos en el Anexo I de la Directiva del Consejo 91/414/CEE, la cual autoriza la incorporación de estos herbicidas a productos fitosanitarios.

Los tratamientos más utilizados en la eliminación de este tipo de contaminantes han sido los procesos de oxidación avanzada, como la fotooxidación (Tang y Huang, 1995, Alfano et al., 2001, Kwan y Chu, 2003, Chu et al., 2004b), la oxidación con H_2O_2 y el reactivo Fenton (Alfano et al., 2001, Chu et al., 2004c, Badellino et al., 2006, Sanchis, 2012), electrooxidación (Brillas et al., 2000, Zhu et al., 2012), ozonización (Chu et al., 2004a) y tratamiento con microondas (Horikoshi et al., 2007).

2.3.5. Hidrotratamiento de compuestos nitrogenados y cloronitrogenados

Los nitrobenzenos clorados se usan en la síntesis de compuestos químicos de gran importancia. En particular, el 4-cloronitrobenceno se usa en la síntesis de 4-CA, 4-nitrofenol (4-NP) y nitrocresoles, entre otros, siendo altamente tóxico y cancerígeno (Jones et al., 2006). Por su parte, el nitrobenzeno está incluido en el Anexo I de la Ley 10/1993, clasificado como “residuo tóxico y peligroso” (término ya en desuso) y su vertido al sistema integral de saneamiento está prohibido por dicha Ley en la Comunidad de Madrid. Las anilinas cloradas son compuestos prohibidos en algunos países por sus efectos cancerígenos. La 4-CA está clasificada como una sustancia que puede causar cáncer (Chhabra et al., 1991), aunque es utilizada en la producción de pesticidas aprobados por la UE, como el piraclostrobin y el diflubenzuron u otros como el monurón y el monolinurón. También es usada en la síntesis de diferentes biocidas ampliamente utilizados en higiene bucal, como la clorhexidina. El uso de algunos colorantes azoicos está limitado por la normativa europea, debido a que puede llevar a la formación de varios tipos de aminas cancerígenas, como la 4-CA (Directiva 2002/61/CE).

La anilina se usa en la producción de diversos compuestos orgánicos. En el año 2001 la producción mundial de anilina alcanzó los 2,6 Mt/a (Gelder, 2005), la mayor parte (80-85%) destinada a la producción de poliuretano (Weissermel y Arpe, 1997). Además, es utilizada en la producción de

antidegradantes, activadores y agentes de curado para el tratamiento de gomas, intermedios de pesticidas, colorantes, fármacos, resinas y explosivos.

La hidrodesnitrogenación (HDN) de aminas con metales preciosos en medio acuoso se conoce también como “*hidrólisis reductiva*” y puede llevarse a cabo a baja temperatura. La hidrogenación de estos compuestos a iminas hace posible la sustitución del grupo amino por oxígeno, produciendo cetonas o aldehídos, liberando amonio. Kuhn y Haas (1958) estudiaron este proceso en fase acuosa con H_2 en presencia de una pequeña cantidad de HCl a baja presión y temperatura (22,5 °C, 5% en peso de Pd sobre $BaSO_4$) (Kuhn y Haas, 1955) mostrando que en esas condiciones la hidrólisis se da para varias arilaminas, que son convertidas en las correspondientes cetonas. En la Tabla 2.2 se resumen los principales trabajos sobre la hidrólisis reductiva de anilina en medio acuoso.

Tabla 2.2. Trabajos relacionados con la hidrólisis reductiva de anilina en fase acuosa.

Catalizador	Fase activa (wt %)	Temperatura (°C)	Presión de H ₂ (MPa)	Medio de reacción	Productos de reacción								Referencias
					Amina secundaria	Dímeros			Productos de hidrólisis		Productos de hidrogenolisis	Azoicos	
					CHA	DCHA	N-PC	DPA	ONA	OL	CH	AZO	
Pd/BaSO ₄	Pd(5)	22.5	0.1	Agua HCl 0.2 N					*				(Kuhn y Haas, 1958)
Pt/C, Pd/ C, Ru/C, Rh/C	Ru(5), Rh(5), Pd(5), Pt(5)	120-145	5.51-6.89	Water and NH ₃	*	*			*	*	*		(Greenfield, 1964)
Hidróxidos de Rh y Ru	Ru, Rh	80	4.41-7.84	MeOH, EtOH, otros alcoholes, alkalis	*	*				*			(Nishimura et al., 1966)
Rh/Al ₂ O ₃	Rh(5)	50-90	2.02-10.1	Water buffer solution	*	*			Tr	*			(Sokolskii et al., 1982)
Ru/MgO	Ru(1-5)	50-150	2-8	Agua	*	Tr				*			(Sokolskii et al., 1986)
Óxidos de Al y Fe, Co, Ni	Fe, Co, Ni	100-160	0.5-10	Agua	*	*			Tr	*			(Sokolskii et al., 1987)
	Ru, Ir, Rh	150	8	Agua-deuterio	*	*			Tr	*			(Sokolskii et al., 1988)
Ni-CrO		150-250	2-8	Agua	*	*				*			(Ualikhanova et al., 1989)
Rh/MgO	Rh(1)	50-90	1-10	Agua	*	*			*	*			(Ualikhanova y Temirbulatova, 1992)
Ni/Cr ₂ O ₃ Ru/Al ₂ O ₃	Ni/Cr(50:50) Ru(5)	100-150	8.1	Agua	*	*			Tr	*			(Mailyubaev y Ualikhanova, 1994)

*: Presencia cualitativa. Tr: traza.

CHA: ciclohexilamina, DCHA: diciticlohexilamina, N-PC: N-Fenilciclohexilamina, DPA:difenilamina, ONA: ciclohexanona, OL: ciclohexanol, CH: ciclohexano, AZO: azobenceno.

2.3.6. Reducción catalítica de nitrato y nitrito

La eliminación de NO_3^- en aguas ha cobrado relevancia en las últimas décadas, debido a la contaminación de fuentes naturales como los acuíferos subterráneos. La presencia en grandes cantidades de fertilizantes basados en sales de nitrato, entre otras, contribuye a la generación de efectos indeseados en ecosistemas acuáticos, como la eutrofización por la proliferación de algas. El nitrato es una especie perjudicial para la salud, ya que puede convertirse dentro del organismo en nitrito, mucho más tóxico, el cual puede generar nitrosaminas (Incluidas en el Anexo I de la Ley 10/1993) que producen enfermedades, como la metahemoglobinemia. La Directiva del Consejo 91/676/1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias, fue traspuesta a la legislación española en el Real Decreto 261/1996 de 16 de febrero. El Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, que traspone la Directiva del Consejo 98/83/EC de 3 de noviembre, sobre calidad de aguas para consumo humano, limita el nivel de nitrato en aguas de consumo a 50 mg/L. Para NO_2^- o NH_4^+ , se establece un valor mucho más bajo (0,5 mg/L). La Agencia para la Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA) limita la concentración máxima de nitrato a 10 mg/L.

Los procedimientos actuales para el tratamiento de las aguas con nitrato o nitrito son: fisicoquímicos, como los sistemas de ósmosis inversa, sistemas de intercambio de iones, nanofiltración o electrodiálisis y los procedimientos biológicos como la desnitrificación ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) o el proceso ANNAMOX ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). La reducción catalítica de NO_3^- y NO_2^- , presenta algunas ventajas sobre otros procesos para aguas de consumo. La reducción catalítica de nitratos con catalizadores bimetalicos comenzó a desarrollarse en los años 80 (Vorlop y Tacke, 1989).

El modelo más aceptado para la eliminación de nitratos mediante esta técnica fue propuesto por Epron (Epron et al., 2001), según el cual la

reducción de nitrato se produce por la acción redox entre un metal precioso y otro metal, generalmente de transición (Figura 2.7). El primero actúa regenerando la capacidad reductora del catalizador, al producirse la adsorción disociativa de H_2 sobre su superficie. Esta acción la llevan a cabo sobre todo los metales nobles de los grupos 8 a 10. Se necesita la presencia de un segundo metal como promotor del ciclo redox, que se oxide para reducir el nitrato a nitrito, por lo que la diferencia entre los potenciales de oxidación de ambos metales promueve dicha reacción. Según estos estudios la reducción de nitrato con diferentes agentes reductores generaba nitrito en primer lugar para, posteriormente, convertirse bien en amonio o bien en nitrógeno gaseoso. Para conseguir la reducción de nitrito únicamente es necesaria la presencia de un catalizador monometálico.

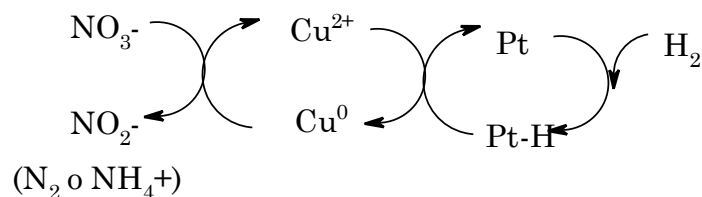


Figura 2.7. Mecanismo de reducción de nitrato con Pt/Cu (Epron et al., 2001).

En la Figura 2.8 se muestra uno de los modelos propuestos para la reducción de nitrato desde la primera descripción de Vorlop y Tacke en 1989.

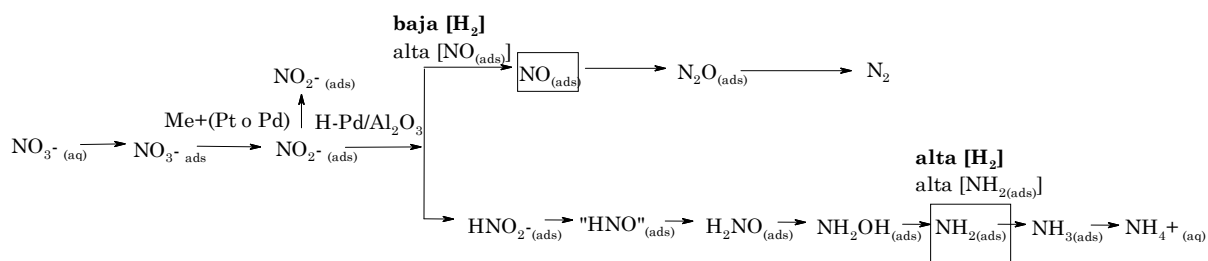


Figura 2.8. Mecanismo para la reducción catalítica de nitrato (Ebbesen et al., 2008).

La selectividad hacia N_2 y la actividad en la reducción de NO_2^- están controladas por la geometría y el tamaño de partícula, siendo el nitrito reducido a N_2 en las caras de los microcristales de Pd, mientras que en las aristas y vértices se produciría la reducción a amonio, al presentar éstas una capacidad de hidrogenación mayor (Yoshinaga et al., 2002).

La mayoría de los trabajos que tratan este proceso en la bibliografía han empleando Pd como fase activa. Otros metales han sido utilizados como promotores en la reducción de nitrato siendo el Cu el más frecuente, seguido del Sn, Ti e In.

El Pd ha demostrado una alta actividad en la reducción de NO_2^- , siendo necesario combinarlo con un segundo metal cuando se parte de NO_3^- , lo que, además, favorece la reducción a N_2 , evitando la formación de NH_4^+ . La reacción global es la siguiente (Vorlop y Tacke, 1989):



Con el fin de evitar el incremento del pH del medio de reacción se ha utilizado CO_2 , que es alimentado en la corriente gaseosa junto al H_2 , ya que en medios ligeramente ácidos aumenta la velocidad de las reacciones implicadas, a la vez que la selectividad hacia N_2 , frente a NO_2^- y NH_4^+ (Prüsse et al., 2000).

Por otra parte, para llevar a cabo estos procesos de reducción de nitrato y nitrito, se han utilizado diferentes soportes que han dado lugar a catalizadores con elevada actividad, tales como hidrotalcitas (Palomares et al., 2003), que presentan cargas positivas superficiales que pueden concentrar aniones entre sus capas y, en algunos casos, convertir la mayor parte del nitrato a N_2 (Palomares et al., 2004); nanofibras de carbón (Yuranova et al., 2012) o carbones activos (Al Bahri et al., 2013a). La alúmina ha sido el soporte más empleado, seguida del carbón activo.

2.4. Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en el uso del radical hidroxilo (OH^\cdot) como oxidante para conseguir la mineralización de los contaminantes orgánicos. Su principal atractivo frente a la tecnología de oxidación húmeda deriva de que trabajan, en general, en condiciones suaves de presión y temperatura y no requieren equipos caros. El radical OH^\cdot presenta un alto poder oxidante y una baja selectividad, lo que permite la destrucción de una amplia gama de contaminantes orgánicos de las aguas. La Tabla 2.3 recoge una clasificación de estos procesos.

Tabla 2.3. Procesos de oxidación avanzada.

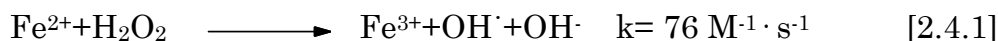
Procesos de Oxidación Avanzada			
Procesos homogéneos	Procesos basados en ozono	Procesos basados en H_2O_2	Fotocatálisis
Radiaciones ionizantes	O_3 en medio básico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$	
Cavitación/ Ultrasonidos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ - vis.
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{MnO}_4$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$	Cat-Fe/ H_2O_2	
	$\text{O}_3/\text{Catalizador}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$	
		Catalizador/ H_2O_2	

Los POA pueden eliminar eficazmente contaminantes fenólicos o clorofenólicos (Pera-Titus et al., 2004), aunque en ocasiones se requiere forzar tanto la temperatura y la presión como el consumo de reactivo, lo que incide sobre la economía del tratamiento. Por otra parte, se pueden generar productos de reacción más tóxicos que los propios contaminantes de partida, sobre todo si se opera en condiciones subestequiométricas (Hong y Zeng, 2002, Zazo et al., 2006, 2007, 2009, Poerschmann et al., 2009, Munoz et al., 2011).

2.4.1. Procesos de oxidación avanzada con H₂O₂.

El H₂O₂ constituye un reactivo muy empleado en POA, ya que su descomposición, en condiciones adecuadas, produce radicales hidroxilo e hidroperoxilo. Puede utilizarse solo o en combinación con O₃, radiación UV y/o sales de hierro. La combinación H₂O₂ + Fe²⁺ constituye el reactivo de Fenton ([Fenton, 1894](#)), base de la tecnología de oxidación del mismo nombre.

El mecanismo más aceptado del proceso Fenton propone que la generación de radicales OH[·] se inicia con la reacción [2.4.1], y el Fe²⁺ se regenera según [2.4.2] o mediante la reacción de Fe³⁺ con radicales orgánicos [2.4.3-2.4.5]. Este proceso se ve afectado por reacciones de competición que reducen su efectividad [2.4.6-2.4.9] ([Bautista et al., 2008](#)). Los valores habituales de velocidad de reacción de los radicales OH[·] están comprendidos entre 10⁷-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ ([De Laat et al., 1999](#)).



Los radicales formados mediante la eliminación de hidrógeno y mediante adición de OH[·] pueden seguir reaccionando a su vez con el Fe²⁺, formando Fe³⁺ que, a su vez, puede reaccionar con H₂O₂ para volver a producir Fe²⁺ regenerando, de este modo, continuamente el catalizador. Además, los

radicales formados pueden reaccionar entre sí, condensando en dímeros o productos de desproporción (Zazo, 2004). La eficacia del proceso Fenton se debe, entre otros factores, al tipo de materia orgánica presente, a la concentración de Fe^{2+} presente y a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} por parte de los intermedios de oxidación (Al-Hayek y Doré, 1990). El intervalo de pH óptimo para este proceso se halla entre 3 y 3,5. La temperatura puede aumentar la velocidad de las reacciones químicas implicadas (Zazo, et al. 2010) pero puede, a su vez, descomponer el H_2O_2 en H_2O y O_2 . Por otro lado, el empleo directo de Fe^{3+} (Proceso Fenton-like), también ha sido utilizado obteniéndose buenos resultados en la mineralización de la materia orgánica (Garrido-Ramírez et al., 2010).

2.4.2. Proceso Fenton heterogéneo

La utilización de catalizadores sólidos a base de Fe soportado ofrece una solución al problema de la pérdida del mismo en el proceso Fenton convencional, al tiempo que evita la contaminación del efluente final por dicho elemento, lo que obliga a su separación, con la consiguiente formación de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que exigen una adecuada gestión. Los catalizadores utilizados en la oxidación con peróxido de hidrógeno (CWPO) están habitualmente constituidos por óxidos de Fe u otros metales que cumplen la función de éste en las reacciones implicadas en el proceso Fenton, tanto metales de transición (Ti, Cu, Co, Mn, Cr, Co, Ni) como nobles. Se han utilizado distintos tipos de soportes, como zeolitas, arcillas pilareadas, alúmina, carbón activo y tamices moleculares mesoporosos. Estos procesos heterogéneos, pese a presentar una menor velocidad de reacción que en fase homogénea, pueden conseguir niveles de mineralización más altos, llegando a convertir en el tratamiento de fenol entre un 50-89% de COT en el intervalo de temperatura 50-90 °C (Zazo et al., 2006).

2.4.3. Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno y catalizadores a base de arcillas pilareadas

Los catalizadores a base de arcillas pilareadas con complejos hidroxilados de Fe o mezclas Al/Cu²⁺ o Al/Fe³⁺ han mostrado resultados prometedores en la oxidación de compuestos orgánicos en fase acuosa con peróxido de hidrógeno (Carriazo et al., 2003, Molina et al., 2006, Catrinescu y Teodosiu, 2007).

Entre los soportes empleados en la oxidación catalítica, las arcillas pilareadas representan menos del 1% de los trabajos publicados. Estos soportes se han usado en diferentes procesos de oxidación, como puede verse en la Figura 2.9, siendo la oxidación con H₂O₂ y la fotooxidación los procesos más estudiados. Los tipos de arcillas utilizados en estos procesos de oxidación catalítica se muestran también en la Figura 2.9. Como puede verse, los trabajos en los que se emplea montmorillonita-bentonita son los más abundantes (80%).

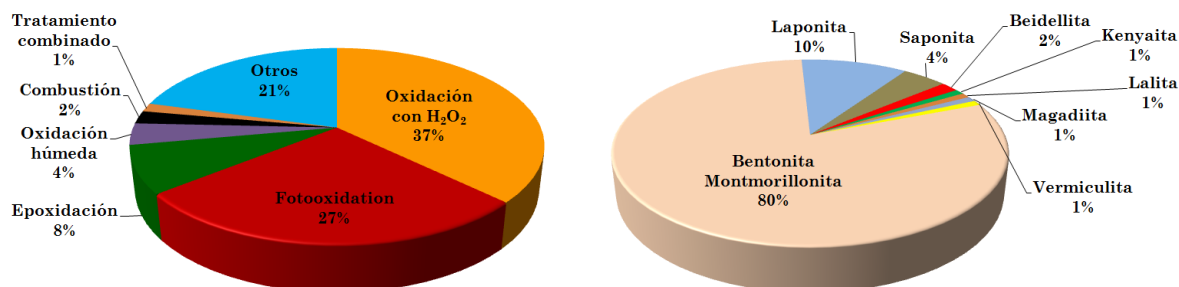


Figura 2.9. Procesos de oxidación con arcillas pilareadas (140 publicaciones).

En la Figura 2.10 se pueden ver los contaminantes que han sido tratados mediante oxidación catalítica empleando arcillas pilareadas: tirosol (Achma et al., 2008), 4-nitrofenol (Chirchi y Ghorbel, 2002), aguas de almazaras (Caudo et al., 2008) y colorantes sintéticos (Soon y Hameed, 2011), pero los más estudiados son los fenoles y clorofenoles (Catrinescu y Teodosiu, 2007, Molina et al., 2010a, Arsene et al., 2010, Catrinescu et al., 2011, 2012). Los

metales más utilizados como fase activa en la oxidación catalítica, soportados sobre arcillas pilareadas, son Fe, Ti y Cu (Figura 2.10), con el primero como protagonista principal.

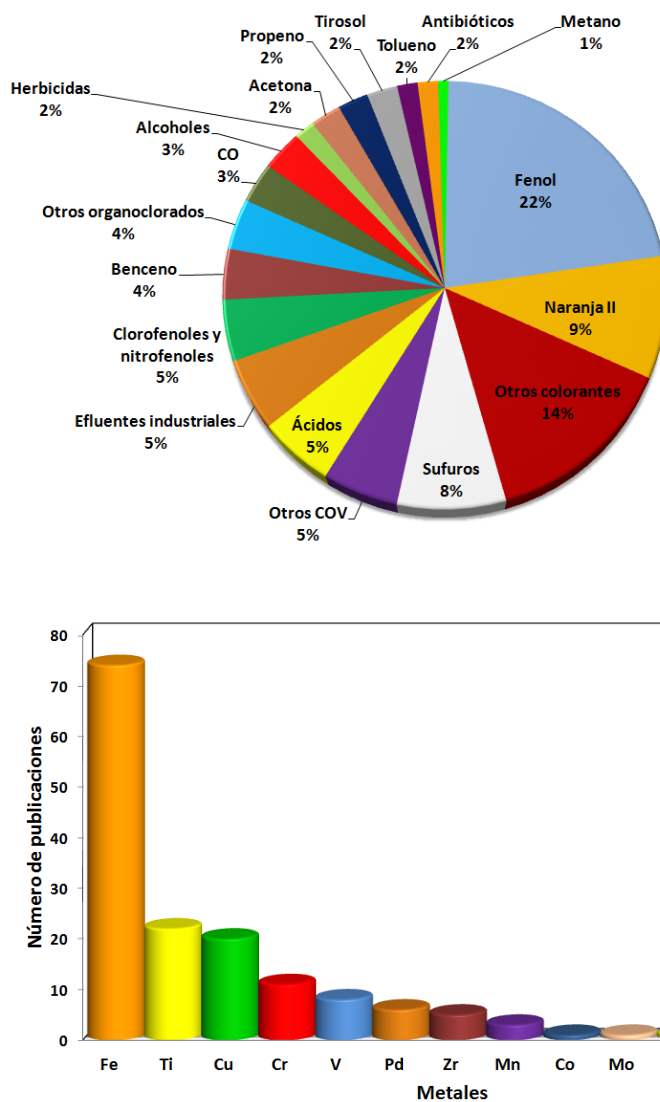


Figura 2.10. Contaminantes tratados y metales empleados como fase activa, soportados en arcillas pilareadas, en procesos de oxidación catalítica (140 publicaciones).

Los primeros trabajos que emplearon arcillas pilareadas con mezclas Al-Fe y Al-Cu se refieren a su aplicación en la oxidación catalítica de fenol ([Barrault et al., 1998, 2000a, 2000b](#), [Carriazo et al., 2003](#), [Guélou et al., 2003](#)). En estos trabajos y en algunos posteriores se resalta la conversión completa del

contaminante, una alta reducción de COT y mínima lixiviación del metal (Guélou et al., 2003, Molina et al., 2006, Caudo et al., 2008).

Se han publicado en los últimos años diversos trabajos recopilatorios sobre algunos de estos tratamientos con arcillas pilareadas, tales como Fenton heterogéneo (Navalon et al., 2010), foto-Fenton (Herney-Ramirez et al., 2010), pseudo-Fenton (Garrido-Ramírez et al., 2010), así como la aplicación de estos catalizadores en los procesos Fenton y foto-Fenton en el tratamiento de colorantes sintéticos (Soon y Hameed, 2011), fenol y aguas residuales industriales (Sanabria et al., 2012). Otras revisiones han recopilado trabajos relativos al empleo de estos catalizadores para el tratamiento de aguas residuales mediante procesos pseudo-Fenton (Herney-Ramírez y Madeira, 2010) y otros POA (Perathoner y Centi, 2010).

2.5. Tratamientos combinados

Tal como se ha comentado en apartados anteriores, se han desarrollado diferentes técnicas para eliminar los compuestos clorados persistentes en aguas residuales industriales, como los procesos de oxidación avanzada (POA), las técnicas de hidrodecloración catalítica o los tratamientos biológicos tanto aerobios como anaerobios. Todos ellos por sí solos presentan ventajas y desventajas que podrían superarse mediante su combinación.

El principal esfuerzo en la investigación de tratamientos combinados se ha centrado en los procesos de oxidación catalítica y biológicos, debido a su economía y fácil puesta a punto. Sin embargo, cada técnica por separado presenta limitaciones dependiendo del efluente a tratar. Los procesos de oxidación catalítica necesitan, en ocasiones, forzar la temperatura y la presión para alcanzar conversiones altas de COT, produciendo ácidos carboxílicos de cadena corta, refractarios a la oxidación catalítica, como el ácido oxálico, como productos finales. Los procesos biológicos, por su parte,

son sensibles al tipo y la concentración de contaminante, por lo que pueden verse afectados por sustancias inhibitorias o de alta toxicidad. Los procesos de HDC son útiles en el caso de la detoxificación de efluentes con compuestos clorados pero no eliminan la materia orgánica. Por lo tanto, el uso de estas técnicas por separado presenta limitaciones importantes en no pocos casos lo que justifica su combinación.

2.5.1. Combinación de hidrodecloración catalítica y tratamiento biológico aerobio

Aunque los procesos combinados basados en una HDC previa y un tratamiento biológico posterior han sido utilizados en pocas ocasiones, podrían lograr una mejora de la biodegradabilidad y una reducción sustancial de la toxicidad de aguas residuales industriales que contienen compuestos refractarios, difícilmente biodegradables. Diferentes trabajos han estudiado la reducción de la toxicidad o el aumento de la biodegradabilidad mediante HDC. Ghoreishi y Haghighi trataron un efluente textil, constituido principalmente por colorantes azoicos, mediante un proceso basado en la reducción con NaBH_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, con el cual se consiguió una mejora importante de la biodegradabilidad y una fuerte disminución del color (Ghoreishi y Haghighi, 2003). Calvo et al. (2007) trataron mediante HDC aguas residuales procedentes de la industria de blanqueo de pulpa de papel, conteniendo diversos contaminantes clorados, utilizando como catalizador Pd sobre carbón activo. Consiguieron así una reducción importante de la ecotoxicidad. Por otra parte, Kastanek et al. (2007) trataron una disolución acuosa de 4-CP mediante HDC y lo compararon con la oxidación catalítica con H_2O_2 , llegando a la conclusión de que el primer tratamiento conseguía mejorar la biodegradabilidad de la disolución con un menor coste que el segundo.

Para el tratamiento de clorofenoles, la HDC presenta ventajas sobre otras técnicas. La disminución de la toxicidad y el aumento de la

biodegradabilidad conseguidos permiten la combinación eficaz con un tratamiento biológico posterior. Otras técnicas presentan limitaciones para tratar fenoles policlorados; tal es el caso de la oxidación catalítica, con H_2O_2 y $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de 2,4-DCP o 2,4,6-TCP, la cual transcurre de forma más lenta que con compuestos monoclorados (Munoz et al., 2013).

Se ha comprobado que la degradación biológica aerobia de estos contaminantes resulta más lenta cuanto mayor es el contenido en cloro, empleando cepas de microorganismos, como *C. tropicalis* (Zhou et al., 2012) o lechos microbianos aerobios (Yazici et al., 2012). Los tratamientos anaerobios se han mostrado efectivos en la decloración de policlorofenoles, siendo menor su eficacia con monoclorofenoles (Ye y Shen, 2004, Puyol et al., 2009a, 2009b). Por otro lado, los clorofenoles con el átomo de Cl sustituido en las posiciones *meta* y *para* presentan un mayor efecto inhibitorio en la degradación biológica, lo que hace más difícil la eliminación tanto de policlorofenoles como de monoclorofenoles con el átomo de Cl en dichas posiciones (Sanchis, 2012).

2.5.2. Acoplamiento de oxidación catalítica y tratamiento biológico aerobio

Los tratamientos que combinan técnicas de oxidación química (oxidación húmeda o avanzada) con sistemas biológicos han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Muestra de ello, son los numerosos trabajos que profundizan en esta temática, recopilados en varios artículos de revisión (Scott y Ollis, 1995, Mantzavinos y Psillakis, 2004, Oller et al., 2011). La oxidación previa es un método útil, no sólo en la reducción de DQO, sino para la transformación de compuestos refractarios al tratamiento biológico, mejorando así la biodegradabilidad del efluente. No obstante, la oxidación, también puede dar lugar a productos de reacción más tóxicos que los propios contaminantes de partida, dependiendo de las condiciones de operación empleadas (Hong y Zeng, 2002, Hong et al., 2003, Poerschmann et al., 2009,

Christoforidis et al., 2010, Munoz et al., 2011,). Por lo tanto, la primera etapa de oxidación catalítica debe programarse convenientemente para conseguir el objetivo en cada caso. Por otra parte, los POA son, en principio, más adecuados para aguas con una DQO baja o moderada (<1 g/L), de forma que el consumo de reactivo no resulte prohibitivo. En función de las características del efluente a tratar, pueden considerarse distintas soluciones, incluidas posibles combinaciones de diferentes tecnologías. En este sentido, los tratamientos combinados de oxidación avanzada con procesos biológicos han demostrado ser una estrategia de depuración efectiva de contaminantes en medio acuoso (El-Gohary y Abo El-Ela, 1980, Essam et al., 2007, Oller et al., 2007, Rubalcaba et al., 2007, Ballesteros Martín et al., 2008, Molina et al., 2010c, Tobajas et al., 2010, Sanchis et al., 2013).

2.5.3. Acoplamiento de hidrodecloración y oxidación catalítica

La combinación de procesos de HDC y oxidación catalítica ha sido escasamente estudiada en la bibliografía, encontrándose sólo algunos trabajos que realizan una HDC previa para eliminar el cloro de los compuestos clorados, seguida de una oxidación química que permite una alta reducción de COT. De este modo pueden encontrarse trabajos que emplean sistemas de decloración reductiva y de oxidación para el tratamiento de 2-CP (Cong et al., 2005) y de 4-CP (Matatov-Meytal y Sheintuch, 2002).

Por otro lado se ha estudiado el empleo de HDC y oxidación con H_2O_2 de forma simultánea con catalizadores de Pd, ácido fórmico y O_2 (Yalfani et al., 2008). El ácido fórmico se descompone sobre la superficie del Pd produciendo H_2 para la descloración, al tiempo que produce H_2O_2 , por reacción con O_2 , también catalizada por Pd.

Este sistema se ha utilizado en la HDC de 2,4-DCP y PCP, dando lugar a fenol que se convierte en un 90 % con una reducción de COT del 70 %. Se ha

ensayado el empleo de H_2 y O_2 conjuntamente, con conversiones de COT superiores al 75%, si bien no se consiguió una decoloración completa (Yalfani et al., 2011). El precio del ácido fórmico con respecto al H_2 constituye una desventaja importante de cara al empleo de dicho reactivo (Kopinke et al., 2004). En este sistema ha de tenerse también en cuenta que el H_2O_2 formado se descompone, a su vez, por acción del Pd, lo que limita la eficacia de oxidación.

2 Introducción





Experiment 3: Flocculation of Bentonite			
Concentration (%)	Volume (mL)	Time (min)	Observations
0.1	10	10	0.1
0.2	20	20	0.2
0.5	50	50	0.5
1.0	100	100	1.0
2.0	200	200	2.0
3.0	300	300	3.0
4.0	400	400	4.0

Amasa su corazón con la arcilla que está sobre el abismo

Los buenos y magníficos modeladores espesarán esta arcilla

Épica de la creación del hombre

3 Metodología Experimental

Imagen. Pilareamiento de la bentonita.

3.1. Materiales

3.1.1. Síntesis de los catalizadores

3.1.1.1. Arcillas pilareadas utilizadas como soportes de catalizadores para reacciones de hidrotratamiento y oxidación química

Los soportes catalíticos empleados en el presente trabajo se basan en arcillas pilareadas, las cuales han sido tratadas extensamente en el apartado de Introducción. El pilareamiento de la arcilla natural (Figura 3.1a) se llevó a cabo mediante diferentes procedimientos. De este modo se obtuvieron diferentes tipos de soportes que serán utilizados en los procesos catalíticos estudiados.

Para las reacciones de hidrotratamiento se sintetizó un soporte basado en arcilla con pilares de aluminio (Figura 3.1b). La nomenclatura para este tipo de soportes se identifica con el acrónimo Al-PILC proveniente del inglés “*Aluminium Pillared Clays*”. En este caso, el aluminio no presenta actividad catalítica en los procesos a estudiar, siendo su finalidad la de mejorar las propiedades texturales del soporte, aumentando el tamaño de poro (Figura 3.1) además de introducir otras propiedades, como resistencia estructural, estabilidad térmica o acidez.

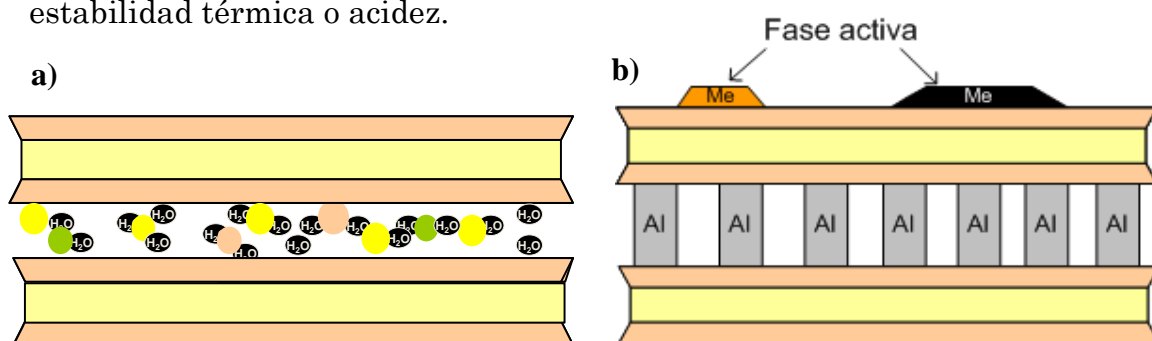


Figura 3.1. Esquema de a) la arcilla original utilizada como material de partida y b) soporte Al-PILC en el que la fase activa se encuentra sobre las láminas de arcilla.

Se sintetizó otro soporte con pilares mixtos de aluminio y hierro, en los que la mayor parte del Fe se encuentra como sustitución isomórfica del Al en el catión Keggin, que dará lugar al pilar de la estructura. Otra pequeña parte del Fe introducido puede encontrarse en la superficie de las láminas de arcilla o sobre los pilares Al-Fe de la estructura (Figura 3.2a). Estos soportes se emplearán en la síntesis de catalizadores para los experimentos de oxidación catalítica. La nomenclatura utilizada para denominar este tipo de soportes será AlFe-PILC, seguido de un número identificativo de la temperatura a la cual se realizó la síntesis de la disolución pilareante, tal como se detallará más adelante. Para este otro soporte, el aluminio no cataliza la reacción de oxidación pero sí el hierro añadido junto con el aluminio (Figura 3.2a) en los pilares o incorporado posteriormente por impregnación (Figura 3.2b). En algunos experimentos de oxidación se han ensayado arcillas pilareadas con titanio (Ti-PILC).

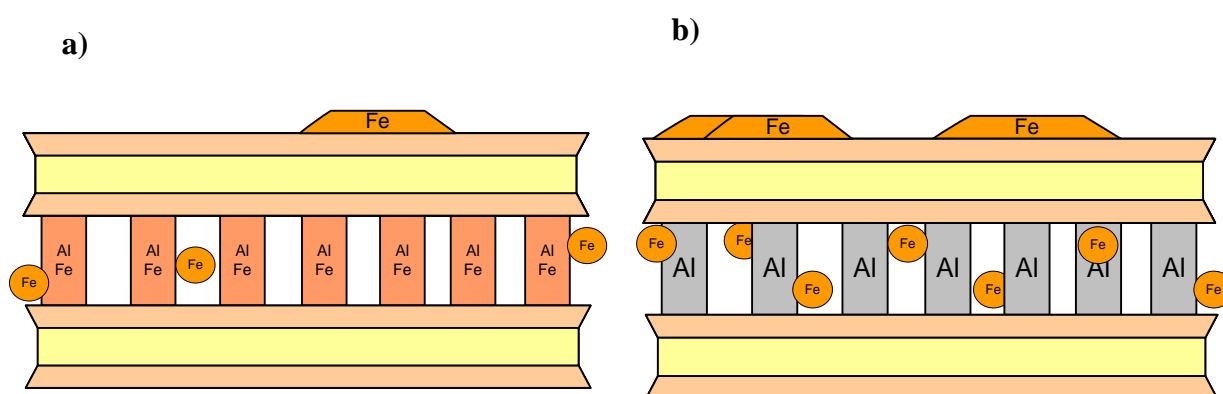


Figura 3.2. Esquema de los soportes a) AlFe-PILC con pilares mixtos de Al y Fe y b) del soporte Al-PILC tras una impregnación con hierro (pilares de Al decorados con hierro).

Los experimentos de hidrotratamiento seguido de oxidación catalítica requieren el uso de materiales que presenten fases activas de metales nobles (Pd, Rh), para la hidrogenación catalítica, junto a otras a base de metales, habitualmente empleados en procesos de oxidación catalítica (Fe). De este

modo, se sintetizaron catalizadores bimetálicos en los que se incorporaron al soporte, Al-PILC, dos metales por coimpregnación (Figura 3.3a) o bien arcillas pilareadas con aluminio y hierro, AlFe-PILC, que posteriormente fueron impregnadas únicamente con metal noble (Figura 3.3b).

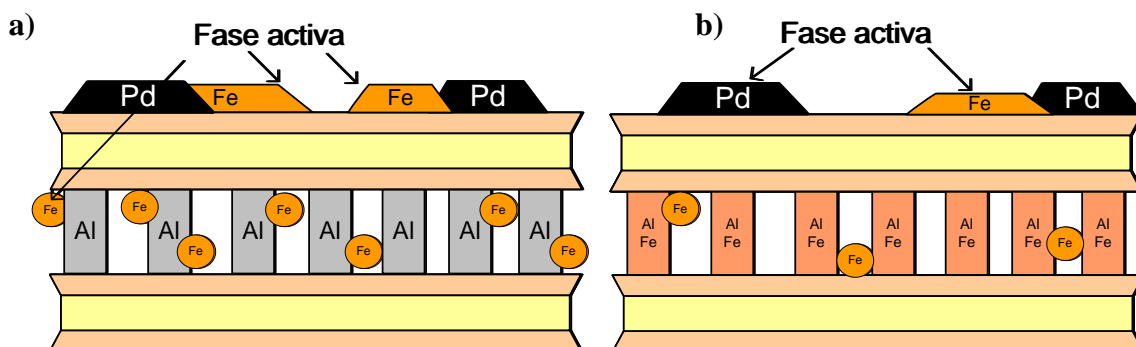


Figura 3.3. Esquema de la estructura de los catalizadores a) bimetálicos Pd-Fe soportados por impregnación sobre Al-PILC y b) AlFe-PILC impregnada con Pd.

Otro soporte preparado fue arcilla pilareada con aluminio, sintetizada a partir de una bentonita sometida a un tratamiento ácido. La única diferencia sustancial con la arcilla pilareada Al-PILC previamente descrita consistió en dicho tratamiento ácido, practicado con anterioridad al pilareamiento con polioxocaciones de aluminio, con el fin de eliminar los cationes (como el hierro estructural u otras impurezas) que pudieran interactuar en reacciones de óxido-reducción con las fases activas introducidas.

3.1.1.2. Métodos de pilareado

En casi todos los casos, el material de partida utilizado en la síntesis de las arcillas pilareadas fue una bentonita comercial suministrada por Fisher Scientific Company. La composición química de esta bentonita (porcentajes en peso) es: SiO₂, 52,22; Al₂O₃, 16,81; Fe₂O₃, 3,84; Na₂O, 1,26; MgO, 0,88;

CaO, 0,74; K₂O, 0,80. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) de esta arcilla es de 97 meq/100 g. A continuación se describen los diferentes métodos de síntesis de los soportes empleados en este trabajo.

- Soporte catalítico 1: Arcilla pilareada con polioxocaciones de aluminio (Al-PILC)

El procedimiento utilizado para llevar a cabo la síntesis de este soporte está basado en trabajos anteriores ([Molina et al., 2006](#)). La arcilla pilareada con aluminio (Al-PILC) se sintetizó con una relación de 10 mmoles de Al por gramo de arcilla en todos los casos.

Para la síntesis de la arcilla pilareada se preparó, en primer lugar, la denominada “disolución pilareante”, que contiene los polioxocaciones de Al a intercalar entre las láminas de arcilla para conformar los pilares de la estructura. Dicha disolución pilareante se preparó añadiendo lentamente una disolución de NaOH 0,2 M sobre otra 0,1 M de Al(NO₃)₃·9H₂O o de Al(Cl₃)·6H₂O manteniendo la agitación. Esta adición debe ser lo suficientemente lenta y con la suficiente agitación (> 700 rpm) como para evitar la formación de hidróxido de aluminio, que supondría una pérdida del aluminio necesario para la formación de las especies poliméricas para el pilareamiento. La relación molar OH/Al debe ser igual a 2. A continuación, la disolución obtenida se envejeció en la estufa durante 3 horas a 90 °C y se mantuvo a temperatura ambiente durante 2 horas. De este modo se obtiene la disolución pilareante, en la que se encuentran los polioxocaciones de Al que serán introducidos en el espacio interlaminar de la arcilla para formar el material pilareado microporoso.

Tras el envejecimiento de la disolución pilareante, ésta se añade por goteo a una suspensión agitada de bentonita comercial molida y tamizada a tamaños inferiores a 100 µm (1% en peso). Dicha suspensión se preparó añadiendo lentamente la bentonita sobre agua, manteniendo la agitación, a

fin de que resulte lo más homogénea posible. La suspensión bentonita-disolución pilareante se mantiene agitada durante 16 horas para luego dejarla decantar. En esta etapa se consigue el intercambio catiónico (Molina et al., 2006). Seguidamente, la arcilla pilareada se separa por centrifugación en varias ocasiones (3500 rpm durante 4 minutos) reemplazando el agua desionizada con el fin de eliminar los posibles aniones presentes en la arcilla (cloruros, nitratos, etc...) procedentes de las sales empleadas para la introducción de aluminio o de otras impurezas que pueda presentar la arcilla y que podrían interferir en el correcto pilareado de la estructura. Para llevar a cabo el lavado de la arcilla también se utilizaron otras dos técnicas que permitían trabajar con una mayor cantidad de material, como filtración a vacío y mediante membranas semipermeables tubulares de celulosa para diálisis (76 mm de anchura, 12 KD, Sigma Aldrich). La operación de lavado se extiende hasta que el valor de conductividad alcanzado en las aguas resultantes es inferior a 10 μS . A continuación, la arcilla se deja secar a 110 °C en estufa durante 12 horas. Posteriormente, se muele el material seco y se criba a través de un tamiz de 100 μm de luz. Seguidamente, se calcina el material a 350 °C, durante 2 horas, para conseguir la deshidratación del mismo, la deshidroxilación de la arcilla y la formación de los pilares de óxido de aluminio. La temperatura de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 1,35 °C/min.

- Soporte catalítico 2: Arcilla pilareada con polioxocationes de hierro y aluminio (AlFe-PILC)

Las arcillas pilareadas con mezclas Al-Fe fueron sintetizadas a partir de la misma bentonita comercial Fisher. Este método se ha descrito en trabajos anteriores (Gil et al., 2000). La cantidad de hierro añadida se suma al hierro estructural de la propia bentonita, que supone alrededor de un 3,8% en peso. En este caso, la disolución pilareante se forma por adición de una disolución de NaOH 0,2 M a otra compuesta por una mezcla de Al y Fe. La mezcla se llevó a cabo a 25 °C y 70 °C y la relación de aluminio se mantuvo constante en 10 mmol de Al/g arcilla. Se utilizaron diferentes concentraciones de las disoluciones de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,1 para AlFe25 o 0,18 M para AlFe70) y $\text{Fe}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,1 M para AlFe25 o 0,02 para AlFe70). La cantidad a utilizar de la disolución de Fe se ajustó para obtener distintas relaciones molares $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$: 0,1 para el catalizador sintetizado a 70 °C y 0,05, 0,1 ó 0,15 para el preparado a 25 °C. En aquellos casos en los que fue necesario efectuar un balance de cloro se utilizaron nitratos en vez de cloruros ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) para sintetizar los soportes.

Las disoluciones pilareantes se sometieron a un proceso de envejecimiento a diferentes temperaturas para la obtención de los polioxocationes de Al necesarios para el pilareamiento de la estructura. Dicho envejecimiento se realizó a 90 °C (Figura 3.5b) en el caso de AlFe25 y a 25 °C en el caso de AlFe70. La disolución pilareante se añadió sobre una suspensión acuosa de bentonita del 1% en peso, manteniéndose la agitación durante 16 horas. Una vez producido el intercambio de los cationes, la arcilla fue lavada por centrifugación (varios ciclos de 3500 rpm durante 4 minutos) y secada a 60 °C durante 12 horas. Posteriormente se molió y tamizó, para conseguir tamaños inferiores a 100 μm y se calcinó a 400 °C durante 2 horas, temperatura alcanzada con una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min.

- Soporte catalítico 3: Arcilla pilareada con polioxocaciones de titanio (Ti-PILC)

La síntesis de este material se llevó a cabo utilizando la misma bentonita de partida empleada en los procedimientos anteriores. Se empleó el método descrito por Sterte ([Molina et al., 2006](#)) utilizando etóxido de titanio (10 mmol Ti/g arcilla) disuelto en HCl 5 N con una relación molar HCl/etóxido de titanio de 2. Esta solución se mantuvo agitada durante tres horas tras lo cual fue añadida a una suspensión acuosa de bentonita, manteniendo la agitación durante 12 horas para conseguir la intercalación de los polioxocaciones de titanio entre las láminas de la arcilla. Posteriormente se lava y separa la arcilla por centrifugación hasta una conductividad inferior a 10 μ S en el líquido. La suspensión resultante tras el lavado se introdujo en un cristizador y se secó en estufa a 60°C durante 12 horas. La arcilla seca se molió y tamizó a tamaños inferiores a 100 μ m y se calcinó finalmente a 400 °C durante 2 horas, con la misma velocidad de calentamiento antes indicada (1,5 °C/min).

- Soporte catalítico 4: Bentonita tratada con ácido y posteriormente pilareada con aluminio.

Este soporte se sintetizó con el fin de eliminar parte de los cationes (como el Fe estructural o residual) presentes en la bentonita de partida, que pudieran interactuar con las fases activas con las que se impregnó posteriormente este soporte. Para producir este nuevo material se trató la bentonita original con una mezcla de HCl:HNO₃ (30%:70%, v:v) bajo agitación durante 24 horas, tras lo cual se separó el sólido por decantación. Éste se lavó 10 veces con agua ultrapura en centrífuga (4000 rpm, 5 minutos). Seguidamente, se introdujo la arcilla en un cristizador y se secó en una estufa a 80 °C durante 14 horas. Este material sigue conservando una gran capacidad de hinchamiento en presencia de agua después del ataque ácido. Esta arcilla, una vez seca, se utilizó como material de partida

para el pilareado con polioxocaciones de aluminio, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis descrito para el soporte Al-PILC (Soporte 1). Los catalizadores preparados a partir de este soporte siguen la nomenclatura indicada para los demás, incorporando el término “ácido”.

- Soporte catalítico 5: Montmorillonita pilareada con aluminio

Por último, este soporte se sintetizó de la misma manera que la arcilla pilareada con aluminio Al-PILC salvo que el material de partida utilizado no fue la bentonita comercial Fisher empleada en todos los casos anteriores sino una montmorillonita natural originaria de la localidad de Montmorillon (Francia). Los catalizadores obtenidos a partir de este soporte se emplearon únicamente en el estudio de la reducción catalítica de nitratos.

3.1.1.3. Métodos de impregnación con diferentes metales

- Impregnación húmeda de Al-PILC con metales nobles para preparación de catalizadores monometálicos

La arcilla pilareada Al-PILC, cuya síntesis se ha descrito en el apartado anterior, fue empleada como soporte para la preparación de catalizadores basados en metales nobles, ensayados en procesos de hidrogenación catalítica para el tratamiento de contaminantes clorados y nitrogenados. Los metales introducidos por impregnación fueron Pt, Pd, Rh e Ir y se ensayaron proporciones relativas de los mismos entre 0,5 y 5% en peso. La impregnación se llevó a cabo con disoluciones de alguna especie de metal correspondiente, empleando un volumen de 1 mL de disolución impregnante por gramo de soporte, lo que representa un exceso sobre el volumen de poros del mismo.

Los precursores utilizados fueron H_2PtCl_6 (disolución acuosa al 8 % en peso de Pt), PdCl_2 , RhCl_3 e IrCl_3 . Los cloruros de paladio y rodio, dada su baja solubilidad en agua, fueron disueltos en ácido clorhídrico 0,1 M y 0,2 M, respectivamente, calentando a 70 °C. El catalizador Ir-1 fue impregnado con una disolución 1 M. Las disoluciones conteniendo los diferentes metales nobles se añadieron gota a gota al soporte Al-PILC, seco ya calcinado. La arcilla impregnada se homogeneizó bien con una espátula y se dejó secar 2 horas a temperatura ambiente. A continuación se secó en estufa a 110 °C durante 15 horas y se calcinó durante 2 h a 500 °C, temperatura que se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

La nomenclatura de estos catalizadores utiliza el símbolo del metal correspondiente seguido del porcentaje del mismo. Así, por ejemplo, el catalizador Pt-1 será el catalizador cuyo soporte es Al-PILC con un contenido de un 1 % en peso de Pt.

- Impregnación húmeda de Al-PILC con mezclas de diferentes metales para la preparación de catalizadores bimetálicos

Se han sintetizado diferentes catalizadores bimetálicos, todos ellos de manera similar a la descrita para los monometálicos, empleando el mismo soporte, Al-PILC, y los correspondientes precursores, de los que se prepararon las disoluciones mixtas en cada caso. Las etapas de secado y calcinación se llevaron a cabo del mismo modo que para los catalizadores monometálicos. A continuación se relacionan los catalizadores bimetálicos sintetizados, junto con sus correspondientes sales precursoras:

- **Catalizadores de Pt/Ce**: disoluciones de H_2PtCl_6 (8% en peso de Pt) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua.
- **Catalizadores de Ir/Ce**: disoluciones de IrCl_3 y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en ácido clorhídrico 1M.

- **Catalizadores de Pd/Rh:** PdCl_2 y RhCl_3 disueltos en ácido clorhídrico 0,1 M y 0,2 M, respectivamente, y luego mezclados.
- **Catalizadores de Pd/Cu, Pd/Sn, Pd/In, Pd/Ag, Pd/Fe, Pd/Y:** se preparó una disolución impregnante conjunta que contenía PdCl_2 disuelto en HCl 0,2 M y la disolución acuosa de la sal precursora correspondiente al segundo metal a impregnar: CuCl_2 , SnCl_2 , InCl_3 , FeCl_3 o $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cuando se empleó como soporte la arcilla tratada con ácido o la montmorillonita natural la disolución impregnante se preparó a partir de PdCl_2 disuelto en HCl 1 M y la disolución acuosa del precursor correspondiente al segundo metal a impregnar. En todos los casos, la relación molar entre los dos metales impregnados fue $\text{Pd/Me}=2$.
- **Catalizadores de Pd/Fe y Rh/Fe para tratamientos combinados de hidrodecloración y oxidación:** las disoluciones impregnantes, en este caso, se prepararon a partir de PdCl_2 o RhCl_3 , en HCl 0,1 y 0,2 M, respectivamente, para la incorporación del correspondiente metal noble, y de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ para la introducción del Fe. En este caso, la etapa de calcinación se llevó a cabo durante 2 h a 400 °C, temperatura alcanzada a 1,5 °C/min.

Para la nomenclatura de estos catalizadores bimetálicos se emplean los símbolos de los correspondientes metales junto al porcentaje en peso, entre paréntesis, de cada uno de ellos, en el orden en el que aparecen los mismos. Así, la referencia Pt/Ce (1-5) designa el catalizador bimetálico con 1 % en peso de Pt y 5 % en peso de Ce.

- Impregnación húmeda de AlFe-PILC con Pd o Rh para tratamientos combinados de hidrodecloración y oxidación

De modo similar a la preparación de catalizadores monometálicos utilizando como soporte Al-PILC, otra serie de catalizadores fueron sintetizados empleando como soporte AlFe-PILC e introduciendo mediante impregnación el metal noble (Pd o Rh) a partir de la disolución de sus respectivos cloruros disueltos en HCl 0,1 y 0,2 M, respectivamente.

Estos catalizadores se nombran con referencia del soporte, bien AlFe25 o AlFe70, el metal noble introducido y porcentaje del mismo. Así, el catalizador AlFe25/Rh-1 es aquél soportado sobre AlFe25 con un 1% de Rh en peso.

3.1.1.4. Bentonitas calcinadas a diferentes temperaturas para su uso como catalizadores.

Se realizaron ensayos utilizando como material de partida bentonita comercial Fisher calcinada a distintas temperaturas para evaluar sus propiedades fisicoquímicas y su posible aplicación en procesos de oxidación catalítica. Dicha arcilla se calcinó durante 4 horas a 400 °C y 800 °C utilizando una rampa de subida de la temperatura de 1,5 y 3 °C/min, respectivamente.

3.1.1.5. Resumen de los catalizadores empleados

Las Tablas 3.1 y 3.2 resumen los catalizadores preparados y su correspondiente nomenclatura, junto con su aplicación en la presente tesis, así como los compuestos químicos empleados como precursores en dicha preparación.

Tabla 3.1. Resumen y nomenclatura de los catalizadores preparados, clasificados en función del proceso para el que van a ser empleados, material de base y metal o metales empleado/s en el pilareamiento y en la etapa de impregnación húmeda.

Aplicación	Material de partida	Pilar	Metal 1	Metal 2	Nomenclatura
Hidrotratamiento (HDC, HDN, red. de NO ₃ ⁻)	Bentonita	Al	Pt	-	Pt-%
	Bentonita	Al	Pd	-	Pd-%
	Bentonita	Al	Rh	-	Rh-%
	Bentonita	Al	Pd	Rh	Pd/Rh (%-%)
	Bentonita	Al	Pt	Ce	Pt/Ce (%-%)
	Bentonita	Al	Ir	-	Ir-%
	Bentonita	Al	Ir	Ce	Ir/Ce (%-%)
Oxidación catalítica	Bentonita	Al/Fe	-	-	AlFe25
	Bentonita	Al/Fe	-	-	AlFe70
	Bentonita	Ti	Pd	-	Ti-PILC/Pd-1
Hidrotratamiento + Oxidación catalítica	Bentonita	Al	Pd	Fe	Pd/Fe (%-%)
	Bentonita	Al	Rh	Fe	Rh/Fe (%-%)
	Bentonita	Al/Fe	Pd	-	AlFe25/Pd-1
	Bentonita	Al/Fe	Rh	-	AlFe25/Rh-1
	Bentonita	Al/Fe	Pd	-	AlFe70/Pd-1
	Bentonita	Al/Fe	Rh	-	AlFe70/Rh-1
Reducción catalítica de NO ₃ ⁻	Bentonita	Al	Pd	Me: Cu, Sn, In, Fe, Ag, Y	Pd/Me (%-%)
	Bentonita ácida	Al	Pd	Me: Cu, Sn, In	Pd/Me (%-%) ácida
	Bentonita natural	Al	Pd	Me: Cu, Sn, In	Pd/Me (%-%)

Tabla 3.2. Lista de precursores empleados en la síntesis de los catalizadores.

Procedimiento	Fórmula empírica	Pureza (%)
Pilareamiento	NaOH	99
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	95
	AlNO ₃ ·9H ₂ O	98
	FeCl ₃ ·6H ₂ O	97
	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	98
Impregnación húmeda	CeNO ₃	99
	H ₂ PtCl ₆	8*
	PdCl ₂	99,9
	RhCl ₃	98
	IrCl ₃	99,9
	Cu(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	99,999
	SnCl ₄	99,995
	InCl ₂	99,9
	Fe(NO ₃) ₃	98
	Y(NO ₃) ₃	99,8
	FeCl ₃ ·6H ₂ O	97

*8% en peso de Pt

3.1.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante diferentes técnicas para el estudio de distintas propiedades estructurales y superficiales, resumidas a continuación:

- Difracción de Rayos X Policristal (DRX)

Los difractogramas de rayos X de las arcillas pilareadas se obtuvieron con un difractómetro X'Pert PRO theta/2theta de Panalytical con detector rápido X'Celerator y monocromador primario de germanio con radiación CuK α . Para maximizar la intensidad de reflexión (001), los agregados de arcilla fueron preparados a partir de suspensiones que se secaron en portaobjetos de vidrio tras la etapa de lavado. El barrido 2θ en el caso de agregados de arcilla fue de 2,5 a 20° utilizando un incremento angular de 0,0167 y un tiempo de adquisición por incremento de 100 s. En el caso de la arcilla en polvo el barrido se realizó desde 3 a 80 ° con el mismo incremento angular y un tiempo de adquisición por incremento de 50 s.

La estructura de la arcilla fue estudiada antes y después del proceso de pilareamiento para comprobar el correcto desarrollo del mismo. Mediante la Ley de Bragg (ecuación [3.1]) se calcula el valor del espaciado basal (d) de dichas arcillas a partir de los valores del ángulo 2θ en los que aparecen los picos correspondientes a la reflexión (001) en los difractogramas de rayos X.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad [3.1]$$

θ = Ángulo de incidencia

λ = Longitud de onda (1,5406 Å).

d = distancia interplanar entre los planos paralelos considerados.

El espesor de una lámina de bentonita natural es de 9,6 Å y el espaciado basal medido con esta técnica corresponde a la suma de este espesor y el espaciado interlaminar de la arcilla. La anchura de los microporos es función del tamaño de los cationes intercalados y la distancia entre pilares de la densidad de carga en la capa de silicato y la carga de los cationes intercalados en los poros.

La asignación de los picos se realizó a partir de las fichas PDF de la base de datos cristalográfica *PDF-4 full file* de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), correspondientes a compuestos puros.

En algunos casos se ha medido el tamaño medio de los cristales mediante la ecuación de Scherrer (ecuación [3.2]), empleando el programa *Difrac-AT* (Analytical X-Ray Systems) para determinar la anchura a mitad de altura de los picos de difracción.

$$\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau}\cos\theta} \quad [3.2]$$

donde:

Γ es el tamaño de cristal (Å).

K es la constante de Scherrer que toma un valor medio de 0,9.

λ es la longitud de onda del Cu K α 1 =1,5406 Å.

β_{τ} (radianes) es la diferencia entre la anchura del pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico instrumental (b), cuyo cálculo se ha llevado a cabo empleando Si como especie cristalina de referencia.

- Estructura porosa

La estructura porosa se ha caracterizado a partir de las isothermas de adsorción/desorción de N₂, en las que se cuantifica el volumen de N₂ adsorbido a diferentes presiones relativas (relación entre la presión absoluta y la presión de saturación) a una temperatura constante (77 K).

Las isothermas se obtuvieron en un equipo Micrometrics Tristar 3000. Las muestras (0,1 g) fueron desgasificadas durante 16 horas a 160 °C y una presión residual de 10⁻³ Torr.

El valor de la superficie específica de los catalizadores se calculó mediante la ecuación BET, aplicada dentro del intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,3. El volumen de microporos se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma, mediante el método “t”. El volumen de mesoporo estrecho (2-8 nm) se determinó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido entre las presiones relativas de 0,385 y 0,787.

- Análisis de metales en los catalizadores

Para el análisis de elementos metálicos en los catalizadores se empleó la técnica de Fluorescencia de Rayos X de Reflexión Total (TXRF). El procedimiento consiste en irradiar la muestra, produciendo la emisión de fluorescencia de rayos X asociada a cada uno de los átomos presentes en la misma. Estas emisiones se conocen como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria, las cuales presentan unas energías características del átomo que las emite y una intensidad proporcional a la concentración del elemento en la muestra. En el espectro de dispersión obtenido se identifican las líneas de los elementos químicos presentes para posteriormente integrar cada uno de los perfiles elementales y obtener las una cuantificación de dichos elementos. Dichas mediciones se realizaron mediante un espectrofotómetro TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert), equipado con una

lámpara de tungsteno y un detector de Si (Li) de alta resolución. Para las muestras de arcilla se realizó una digestión ácida previa.

Otra técnica empleada para la determinación de elementos metálicos en los catalizadores fue la Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). Se basa en la excitación, mediante un gas plasmógeno (Ar), de los electrones más externos. La vuelta del estado excitado al fundamental produce la emisión de un fotón, a una longitud de onda que depende del elemento, dando lugar a un espectro de emisión característico, lo que permite detectar simultáneamente diferentes elementos y cuantificar cada uno de ellos en base a la correspondiente intensidad. Se empleó un espectrofotómetro ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex equipado con autosampler AS 91 y detector de masas. Las muestras fueron secadas a 100 °C durante 12 horas y digeridas previamente en agua regia.

- Análisis elemental

El contenido en carbono de los depósitos carbonosos formados sobre la superficie de los catalizadores usados se determinó por análisis elemental, basado en la oxidación total mediante combustión de la muestra analizada. Los gases de combustión, transportados por un gas portador (He), son arrastrados hacia sensores selectivos de CO₂ de infrarrojos.

Se utilizó un aparato LECO CHNS-932 con una microbalanza MX5-Mettler Toledo.

- Reducción Térmica Programada (TPR)

Esta técnica permite estudiar la reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores. Para ello se hace pasar sobre el catalizador

un gas reductor diluido (17,5 % H₂; 82,5 % Ar). La muestra se calienta a velocidad constante y el consumo de H₂ se mide con un detector de conductividad térmica. Dependiendo de la naturaleza de las especies presentes sobre la superficie catalítica se obtienen distintos picos de consumo de H₂ a temperaturas características.

Los análisis de TPR se realizaron en un equipo AutoChem 2950 (Chemisorption Analyzer) de Micromeritics. En primer lugar, se lleva a cabo una desgasificación de la muestra con un flujo de Argon de 50 mL/min, de 25 a 500 °C, con rampa de 15 °C/min + 20 min a 500 °C. Posteriormente se enfrió la muestra a 40 °C y se calentó a 15 °C/min hasta 900 °C bajo un flujo de 40 mL/min de 17,5 % de H₂ en Argon (40 mL/min).

- Espectroscopía infrarroja

Con objeto de determinar los cambios ocurridos en la estructura de las arcillas debido al proceso de pilareamiento, se llevaron a cabo análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Esta técnica permite distinguir el tipo de enlaces que se forman tras la síntesis, usando como fundamento la transición vibracional de las moléculas al ser sometidas a radiación infrarroja. El intervalo de medida con el equipo utilizado va de 7.000 a 20 cm⁻¹, (IR medio y lejano), empleando el detector adecuado para cada rango. Se usó un Espectrómetro FT-IR Bruker IFS60v. Se hicieron medidas en transmitancia y reflectancia difusa, usando un detector MCT entre 7.000 y 560 cm⁻¹.

- Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Se realizaron análisis de XPS a los catalizadores sintetizados, tanto para la determinación de especies metálicas cero-valentes y electro-deficientes de Pt, Pd, Rh, Ce y Fe, como para evaluar la relación molar de fase activa

(metales nobles, cerio o hierro) con respecto al silicio sobre la superficie del catalizador. También se utilizó esta técnica para la determinación del contenido de cloro orgánico e inorgánico sobre la superficie de los catalizadores tras su utilización en experimentos en continuo de larga duración (100 h). Esta técnica se basa en la determinación de la energía de ligadura de los electrones de los diferentes elementos, que permite su análisis cualitativo y cuantitativo en base a la posición e intensidad de los picos del espectro.

Se utilizaron dos equipos, VG Escalab 200 R y Physical Electronics, modelo 5700C Multitechnique System, que emplean como fuente de excitación radiación de Mg-K- α (1253,6 eV). Los espectros se realizaron mediante un barrido energético hasta 1200 eV representándose las zonas espectrales correspondientes a las regiones del Pd (3d), Pt (4d) y Rh (3d).

- Espectroscopia Mössbauer de transmisión

Esta técnica permite analizar en un sólido el entorno y la microestructura de un isótopo “sonda”, en este caso ^{57}Fe . Al ser el Fe una de las especies presentes en los catalizadores preparados, se ha podido estudiar su estado de oxidación, además de sus propiedades magnéticas y, por tanto, su forma química en los catalizadores antes y después de reducidos.

La fuente de radiación utilizada fue ^{57}Co , difundido en una matriz de Rh que, por captura electrónica, se convierte en el estado excitado de ^{57}Fe ($I=5/2$) que puede caer a su estado fundamental ($I=1/2$) emitiendo radiación gamma de 136,3 keV, o bien alcanzar un estado intermedio ($I=3/2$) emitiendo radiación gamma de 122 keV. Seguidamente, el núcleo emisor pasa a un estado no excitado, por emisión de radiación gamma de 14,4 keV. Es esta la que mediante modulación por efecto Doppler es susceptible de ser absorbida resonantemente por los núcleos de ^{57}Fe de la muestra, que se presentan en una escasa proporción en el hierro natural (2,19%). Esta

modulación de la energía permite registrar el espectro de absorción de la muestra y, por tanto, analizar el entorno eléctrico o magnético del núcleo sonda.

En espectroscopia Mössbauer se consideran tres tipos de interacciones hiperfinas: el desplazamiento isomérico (IS), que da información acerca de la densidad electrónica del núcleo, lo que permite conocer los estados de valencia del hierro, el desdoblamiento cuadrupolar (QS), que aporta información acerca de la simetría del campo eléctrico en el entorno nuclear, con lo que se puede conocer su coordinación, y el desdoblamiento magnético (H), que informa acerca de campos magnéticos con los que interacciona el núcleo.

El equipo empleado fue un espectrómetro convencional, trabajando en modo triangular, con fuente de 50mCi de ^{57}Co en matriz de Rh. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y a $77 \pm 0,1$ K. Los espectros fueron analizados mediante ajuste no lineal con el programa NORMOS y la calibración energética se realizó usando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ (6 μm).

- Medidas de dispersión de los catalizadores

Se utilizó la técnica de quimisorción por pulsos para conocer la dispersión metálica de los catalizadores a partir de la adsorción de CO sobre la superficie de los mismos. Se utilizó un equipo Micromeritics Chemisorb 2750. Las muestras se calentaron a la temperatura de reducción previa utilizada en los experimentos de hidrodecloración (90, 200 o 400 °C), en corriente de He, con un caudal de 20 mL/min, durante 30 minutos. Posteriormente se hizo pasar H_2 con el mismo caudal durante 2 horas para reducir el catalizador a dichas temperaturas y se volvió a pasar He durante 30 minutos para evacuar el H_2 y estabilizar la temperatura a 25 °C. Para los pulsos de quimisorción se utilizó una corriente de 10,08 % de CO diluido en He como gas portador.

Se obtuvieron tanto los diámetros medios de nanopartícula como los valores de dispersión metálica, utilizando los valores de volumen de CO quimisorbido medidos con el equipo:

$$\frac{S_{metal} (m^2)}{m_{metal} (g)} = \frac{\frac{V_{CO ads}}{m_{muestra}} \cdot N_a \cdot \sigma_M}{V_{mol} \cdot \%metal \cdot 10^{16}} \quad [3.3]$$

Se calcularon los diámetros medios de nanopartícula a partir de la expresión [3.4]:

$$\bar{d}(nm) = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho \cdot \frac{S_{metal}}{m_{metal}}} \quad [3.4]$$

A partir de las expresiones anteriores se calculó la dispersión metálica (ecuación [3.5]):

$$D(\%) = \frac{\frac{V_{ads CO}}{m_{muestra}} \cdot M_a \cdot 10^4}{V_{mol} \cdot \%metal} \quad [3.5]$$

La relación estequiométrica molar para cada metal fue de CO/Me=1.

Donde:

- V_{COads} = Volumen de gas adsorbido sobre la superficie del catalizador en mL.
- $V_{mol} = 22414 \frac{mL}{mol}$
- $m_{muestra}$ = Masa de muestra en g.
- σ_M = Área atómica del metal (Pd: 0,0787 nm²/at; Pt: 0,08 nm²/at; Rh: 0,0752 nm²/at).
- ρ = Densidad del metal (Pd: 12,02 g/cm³; Pt: 21,45 g/cm³; Rh: 12,4 g/cm³).
- M_a = Masa atómica del metal (Pd: 106,42 g/mol; Pt: 195,08 g/mol; Rh: 102,91 g/mol).

- Determinación del pH en el punto de carga cero

Es el pH al que se anula la carga neta superficial de un sólido. Se determinó utilizando una disolución de NaCl 0,01 M ajustada a 5 valores de pH diferentes (con HCl o NaOH) en botes agitados con un volumen de 100 mL a los que se añadió 1 g/L de los soportes y catalizadores estudiados, manteniéndose la agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, tiempo tras el cual se determina el pH.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) permite la obtención de imágenes mediante un haz de electrones que produce imágenes de alta resolución de cuerpos microscópicos. Generalmente se recubre la superficie del material a analizar con una capa de oro, para dotar de propiedades conductoras a la muestra. Esta técnica se utilizó para observar la morfología y el tamaño de partículas de las arcillas pilareadas y los catalizadores basados en las mismas. Se trabajó con aumentos entre 30 y 2000. El equipo utilizado fue un Microscopio modelo Philips XL30 con EDX (EDAX DX4i).

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se utilizó para el análisis superficial de las partículas a nivel nanométrico y se basa en la emisión de un haz de electrones para visualizar las muestras. Se empleó con objeto de medir el tamaño de partícula y estudiar la distribución de la fase metálica sobre la superficie del catalizador. Además, la técnica EDX, acoplada al equipo de microscopía, permite el análisis químico local de la superficie del sólido. Las muestras se suspendieron en etanol, dejándose decantar las partículas mayores y recogiendo mediante el uso de una pipeta Pasteur una pequeña cantidad de

la suspensión sobrenadante, que se depositó (5-10 gotas) sobre una gradilla con micro rejillas de cobre recubierta con película polimérica.

Se utilizaron varios equipos: un microscopio JEOL 2100F, con una resolución de 0,19 nm, acoplado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDXS) INCA x-sight de Oxford Instruments, otro JEOL JEM 3000 F equipado con espectrómetro de rayos X (EDXS) INCA, un aparato JEOL JEM 2100 con una resolución de 0,25 nm y un PHILIPS CM 200FG equipado con sistema de microanálisis por XEDS (tipo EDAX DX-4).

El cálculo del tamaño medio de las partículas metálicas se realizó con el programa informático *WCIF ImageJ*. El diámetro medio de partícula se calculó a partir de más de 200 partículas asumiendo morfología esférica, mediante la expresión [3.6] ([Krishnankutty y Vannice, 1995](#)):

$$\bar{d}_i = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad [3.6]$$

La dispersión metálica se calculó mediante el cociente entre el área superficial por gramo de metal (asumiendo una geometría esférica) de las nanopartículas de fase activa ([Freel, 1972](#)) y la de los átomos de la misma a partir de la ecuación [3.7].

$$D(\%) = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot M_a}{\rho \cdot \sigma_M \cdot N_A \cdot \bar{d}_i} \quad [3.7]$$

donde \bar{d}_i viene dado en nm, M_a es la masa atómica del metal, σ_M corresponde al área atómica del metal, ρ es la densidad del metal (Pd: 12,02 g/cm³; Pt: 21,45 g/cm³; Rh: 12,4 g/cm³) y N_A es el número de Avogadro. Los valores de las variables indicadas son los ya señalados en las ecuaciones 3.3-3.5.

3.2. **E**nsayos de actividad y estabilidad

3.2.1. Experimentos de hidrotratamiento

Los experimentos de hidrotratamiento se han subdividido en diferentes apartados, ya que el procedimiento experimental a emplear varía dependiendo del tipo de estudio a realizar, según sean experimentos en continuo empleando reactores de lecho fijo o en discontinuo con diferentes tipos de reactor tanque agitado.

- Instalación y procedimiento para los experimentos en discontinuo

Los experimentos en discontinuo se llevaron a cabo en reactor de vidrio encamisado de 1 L de capacidad, con agitación magnética (≈ 360 rpm) (Figura 3.4). La temperatura del reactor se mantiene haciendo circular agua a través de la camisa del mismo desde un baño termostatzado. La temperatura puede comprobarse mediante un termómetro de mercurio en contacto con el medio de reacción. Previo a los ensayos se procedió a la reducción de los catalizadores, lo que se llevó a cabo con el catalizador dispuesto en lecho fijo a través del que se pasa un caudal de hidrógeno de 35 mL/min durante 2 horas, tras lo cual se hace pasar nitrógeno (35 mL/min) durante 30 minutos para eliminar el hidrógeno que pudiera quedar adsorbido en el catalizador y que podría reaccionar durante los primeros minutos de puesta en contacto de la disolución a tratar con el catalizador.

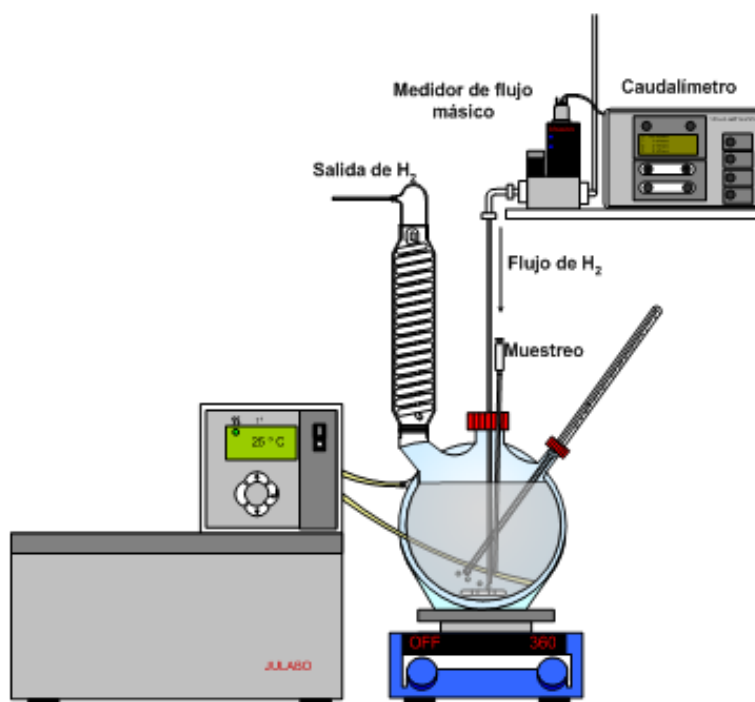


Figura 3.4. Instalación experimental para los ensayos de hidrotratamiento en discontinuo.

Una cantidad conocida del catalizador se pone en contacto en el reactor discontinuo con un volumen de 1L de disolución acuosa del compuesto a tratar y la suspensión se mantiene agitada durante 15 minutos, para estabilizar la temperatura y mojar de forma homogénea la superficie del catalizador. Al cabo de este tiempo se alimenta un caudal continuo de H₂ de 50 mLN/min, que se mantiene hasta el final del experimento.

Habitualmente se recogieron muestras a los 5, 10, 15 y 30 min y, posteriormente, cada hora. En algunos experimentos se recogieron muestras a los 2, 4, 6, 8 y 10 minutos para el cálculo de velocidades iniciales. También se tomó, como patrón de la disolución, la muestra inicial tras los 15 minutos de agitación previos a la alimentación de H₂. Las muestras recogidas se pasaron a través de filtros de teflón (PTFE) con un tamaño de poro de 0,45 μm , para separar el catalizador. Al final de cada experimento se midió el pH con y sin catalizador, el cual se retiró y secó para someterlo a diferentes ensayos de caracterización. La Tabla 3.3 recoge la lista de compuestos

objetivo empleados en los experimentos de hidrotratamiento. Como puede verse, se trata de especies orgánicas cloradas o nitrogenadas que constituyen una amplia representación de contaminantes peligrosos en el ámbito de las aguas.

Tabla 3.3. Compuestos objetivo empleados en los experimentos de hidrotratamiento.

Compuesto	Nomenclatura	Fórmula empírica	Pureza (%)
4-clorofenol	4-CP	C ₆ H ₅ ClO	>99,9
2-clorofenol	2-CP	C ₆ H ₅ ClO	>99
2,4-diclorofenol	2,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	>99
2,6-diclorofenol	2,6-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	99
2,4,6-triclorofenol	2,4,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	98
4-cloro- <i>m</i> -cresol	PCMC	C ₇ H ₇ ClO	99
4-cloro- <i>o</i> -cresol	PCOC	C ₇ H ₇ ClO	99,4
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	98
Ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético	MCPA	C ₉ H ₉ ClO ₃	97
4-Nitrofenol	4-NP	C ₆ H ₅ NO ₃	>99
Anilina	AN	C ₆ H ₅ NH ₂	99
Nitrobenceno	NB	C ₆ H ₅ NO ₂	≥99
4-cloroanilina	4-CA	C ₆ H ₆ ClN	97
4-cloro nitrobenceno	4-CNB	C ₆ H ₄ ClNO ₂	99

- Instalación y procedimiento para los experimentos de hidrotratamiento en continuo.

Para la realización de los experimentos en continuo se utilizó un reactor de lecho fijo, consistente en un tubo de vidrio, de 30 cm de longitud y 10 mm de diámetro interno, en cuyo interior se dispone el catalizador mezclado con bolas de vidrio de 3 mm de diámetro. El lecho se soporta sobre una placa porosa de vidrio con tamaño de poro inferior a $16\ \mu\text{m}$, situada en la parte central del tubo. Sobre el lecho de catalizador se colocó una cantidad suficiente de lana de vidrio para evitar pérdidas por arrastre. El tubo se rodea de un bloque calefactor con resistencia eléctrica y el sistema dispone de medida y control de la temperatura. Esta instalación de lecho fijo puede operarse dejando paso únicamente al gas reductor (etapa de reducción previa del catalizador), así como para realizar reacciones en continuo (estudios de estabilidad) en las que se alimenta tanto el H_2 como la disolución acuosa a tratar, que se impulsa mediante una bomba cromatográfica Shimadzu modelo LC-20AD. La Figura 3.5 muestra un esquema de la instalación.

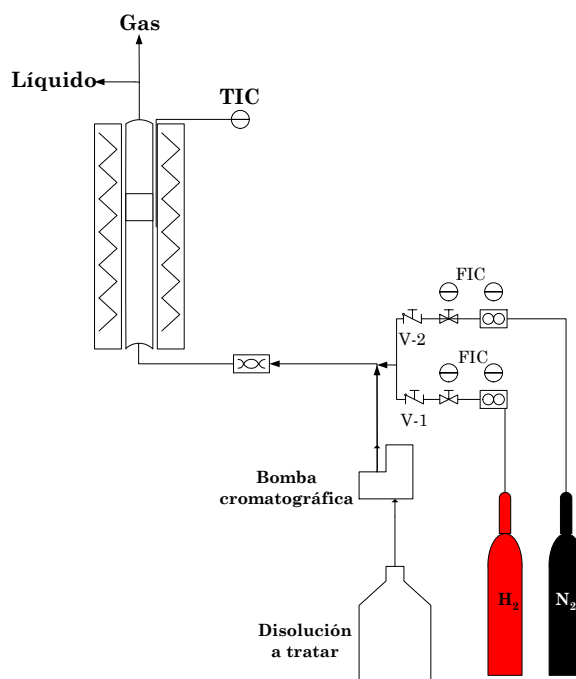


Figura 3.5. Esquema de la instalación experimental de lecho fijo para experimentos en continuo.

- Instalación y procedimiento para los experimentos de reducción catalítica de nitrato y nitrito.

Los ensayos para la reducción catalítica de nitrato y nitrito se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL de capacidad, inmerso en un baño de agua termostatzado a 25 °C (Figura 3.6a). La alimentación de hidrógeno se realiza por burbujeo en el medio de reacción con un caudal total de 250 mL/min, correspondiendo dicho caudal únicamente a H_2 o a una mezcla 50 % v/v de H_2 y CO_2 . El caudal de gas empleado junto al pequeño tamaño de partícula del catalizador permite excluir limitaciones cinéticas debidas a la transferencia de materia.

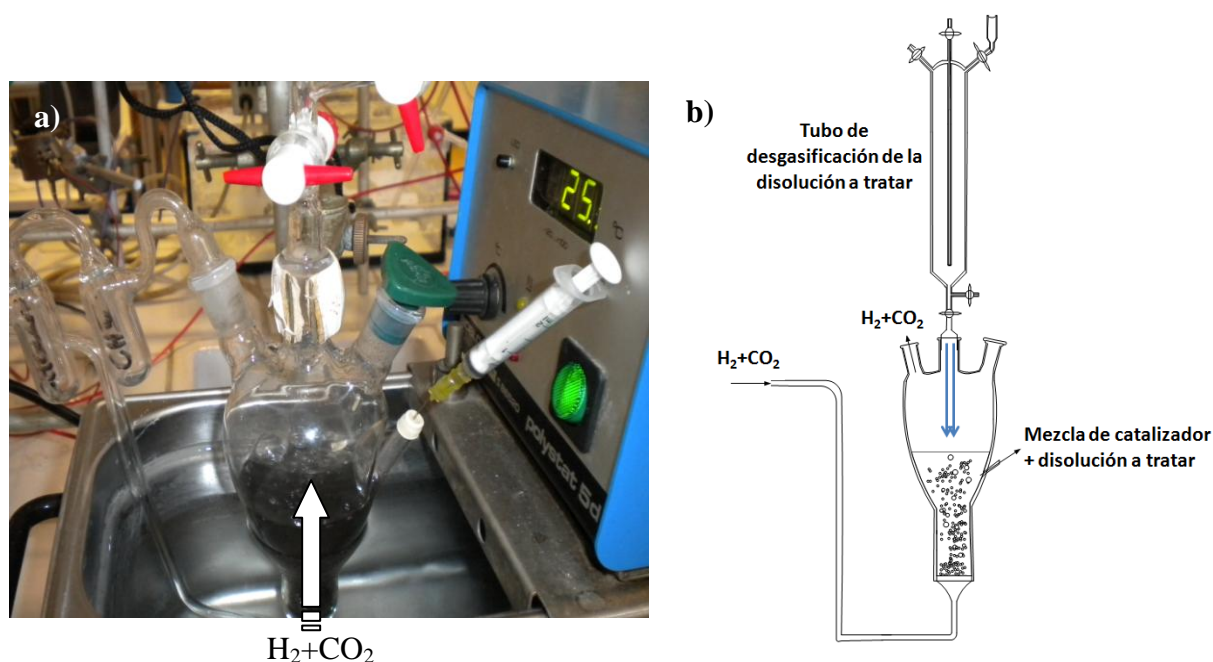


Figura 3.6. a) Instalación experimental utilizada para la reducción de nitrato y nitrito, b) Detalle del reactor.

La Figura 3.6b muestra el detalle del reactor empleado, consistente básicamente en un embudo de vidrio de tres bocas de 25 cm de alto, ensanchado en su parte superior y prolongado en su parte inferior en un tubo cilíndrico de 8 cm en el que se dispone el catalizador sobre una placa de vidrio porosa (~3 cm de diámetro).

Se llevó a cabo también una etapa previa de reducción del catalizador en el mismo reactor, en este caso a 100 °C, durante una hora, con un caudal de hidrógeno de 250 mL/min para una masa de catalizador de 0,064 gramos. La disolución a tratar se desgasifica previamente y se alimenta al reactor, que contiene 90 mL de agua destilada y una masa conocida de catalizador. En cada experimento se añadieron 10 mL de una solución $1,6 \cdot 10^{-2}$ M de nitrito o nitrato de potasio (1000 mg/L) de forma que la concentración inicial de la disolución a tratar es de 100 mg/L. Para la preparación de la disolución de nitrito o de nitrato, se utilizaron las correspondientes sales de sodio y potasio. La toma de muestras se realizó a los 15 y 30 minutos y cada hora hasta las 6 horas de reacción.

3.2.2. Experimentos de oxidación

Los experimentos de oxidación con los catalizadores basados en arcillas pilareadas con mezclas Al-Fe, Ti o los pilareados con Al e impregnados con Fe, cuya preparación se describió en el apartado 3.1.1, se realizaron en discontinuo en reactor de vidrio encamisado y termostatzado, similar al tipo descrito anteriormente para los ensayos de hidrotratamiento también en discontinuo. El procedimiento de reacción es el siguiente: inicialmente se introduce en el reactor la disolución de reactivo, la cual es termostatzada hasta la temperatura deseada. A continuación se añade el catalizador en polvo (1 g/L) y se mantiene bajo una agitación de 500 rpm durante 15 min. Seguidamente, se añade el volumen necesario de disolución de peróxido de hidrógeno. La concentración empleada de H_2O_2 fue, generalmente, la teórica estequiométrica para la oxidación completa del compuesto a tratar, la cual se indica, en cada caso, en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Dosis estequiométricas de H₂O₂ para una concentración inicial de 100 mg/L de cada uno de los compuestos ensayados.

Reactante	Dosis estequiométrica H ₂ O ₂ (mg/L)	Ecuación ajustada
Fenol	500	$C_6H_6O + 14H_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 17H_2O$
4-CP	344	$C_6H_5ClO + 13H_2O_2 \rightarrow HCl + 6CO_2 + 15H_2O$
Ciclohexanona	554	$C_6H_{10}O + 16H_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 21H_2O$
PCMC	381	$C_7H_7ClO + 16 H_2O_2 \rightarrow HCl + 7 CO_2 + 19 H_2O$
<i>m</i> -cresol	534	$C_7H_8O + 17H_2O_2 \rightarrow 7CO_2 + 21H_2O$
3-m-ciclohexanona	577	$C_7H_{12}O + 19H_2O_2 \rightarrow 7CO_2 + 25H_2O$
Anilina	676	$C_6H_5NH_2 + 37/2H_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 22H_2O + NO_3$

Tras la adición de la disolución de peróxido de hidrógeno se ajusta el pH del medio (a 3,5) con H₂SO₄ o HNO₃, dependiendo del estudio a llevar a cabo (generalmente se utiliza HNO₃ para el estudio de compuestos clorados). En este caso se recogieron muestras a los 15 y 30 minutos, 1, 2, 3 y 4 horas. Las muestras se filtraron a vacío con filtros de fibra de vidrio (Albet-FV-C).

3.3. Métodos analíticos

Los aparatos y técnicas utilizados para el análisis de los compuestos contaminantes tratados, intermedios y productos de reacción se describen a continuación.

3.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Gran parte de los compuestos implicados en los procesos estudiados en el presente trabajo fueron analizados mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Los equipos empleados para realizar estos análisis fueron dos cromatógrafos Prostar Varian modelos 325 y 330 con inyectores automáticos ProStar 410. El modelo 325 cuenta con un detector UV-visible y el 330 dispone además de un detector de diodo de array. Se utilizaron en ambos equipos columnas C₁₈ como fase estacionaria (Valco Microsorb-MW 100-5 C₁₈). Para el análisis de nitritos y nitratos, se utilizó un equipo de HPLC con detector SpectraSeries UV 150 con bomba SpectraSeries P100 y columna Zorbax Eclipse XDB-C18.

Se emplearon distintas fases móviles para la detección de los diferentes compuestos:

1) Mezcla de Acetonitrilo-agua (1:1 v/v).

Compuestos analizados: 4-CP, 2-CP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, fenol, PCMC, PCOC, *m*-cresol y *o*-cresol.

2) Disolución de agua ácida (3 mL de H₂SO₄ (96%) en 1 L de agua mQ).

Compuestos analizados: hidroquinona, benzoquinona, catecol y fenol.

3) Mezcla de ácido acético 0,078 mM con acetonitrilo en distintas proporciones.

Compuestos analizados: 4-clorocatecol, clorofenoles y compuestos fenoxiacéticos.

4) Mezcla de metanol-agua en distintas proporciones.

Compuestos analizados: cloroanilina, anilina y compuestos fenoxiacéticos.

5) N-octilmina (1,65 mL), acetonitrilo (150 mL) y diamminohidrogenofosfato (0,4 g) en 1 L de agua.

Especies analizadas: NO_2^- y NO_3^- en disolución acuosa.

3.3.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID).

Algunos compuestos no pudieron ser cuantificados mediante cromatografía líquida y para su análisis se empleó un equipo de cromatografía de gases con detector de ionización de llama CG/FID (GC 3900 Varian). Dicho equipo cuenta con una columna capilar de 30 m x 0,25 mm de diámetro (CP Wax 53 CB, Varian) y utiliza nitrógeno como gas portador.

Con este equipo pudieron ser detectados y cuantificados los siguientes compuestos: 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2-CP, ciclohexanona, ciclohexanol, anilina, 4-CA, nitrobenzeno, 4-CNB, 3-m-ciclohexanona, 2-m-ciclohexanona e isómeros de 3-m-ciclohexanol y del 2-m-ciclohexanol. También se utilizó esta técnica para la determinación cualitativa de otros intermedios, como fenol, tolueno, benceno y ciclohexanona oxima. Las condiciones de operación empleadas en los análisis realizados en este equipo se describen a continuación:

- **Flujo de gas portador (N₂):** 30 mL/min.
- **Condiciones en el horno:** 1 min a 70 °C, aumento de temperatura de 15 °C/min hasta 240 °C seguido de 4,7 min a 300 °C.
- **Temperatura del detector:** 300° C.
- **Caudal de H₂:** 30 mL/min.
- **Caudal de aire:** 300 mL/min.

3.3.3. Cromatografía de gases con detector de masas

Para la detección de compuestos presentes en bajas concentraciones en las muestras de reacción o cuya identificación no resulte posible mediante las técnicas indicadas, se utilizó cromatografía de gases con detector de masas. Para la asignación de especies se empleó la base de datos NIST 05 con el programa MS Data Review versión 6.9.1 de Varian. Las condiciones de análisis y los equipos utilizados variaron dependiendo del tipo de muestras a analizar:

- **Muestras genéricas de todo tipo:**
 - **Equipo:** Cromatógrafo Varian CP-3800 dotado con inyector automático CP-8200/SPME acoplado a espectrómetro de masas Varian Saturn 2200.
 - **Inyección de la muestra:** se utiliza Fibra PDMS. Temperatura de inyección: 250 °C.
 - **Flujo de gas portador:** 1mL/min He.
 - **Columna capilar:** tipo Factor IV, 30m x 0,25mm x 0,25µm.
 - **Condiciones en el horno:** 1 min a 80 °C, aumento de temperatura de 20 °C/min hasta 300 °C seguido de 6,5 min a 300 °C.

- **Muestras derivadas de la HDC y la oxidación de anilina y nitrobenzeno:**

- **Equipo:** cromatógrafo 3800 Varian acoplado a un espectrómetro de masas con un analizador con trampa iónica 4000MS. La temperatura de la trampa es de 200 °C y la de la línea de transferencia de 230 °C.
- **Inyección de la muestra:** se utiliza una fibra PDMS/DVB.
- **Flujo de gas portador:** 1mL/min He.
- **Condiciones en el horno:** 5 min a 40 °C, aumento de temperatura de 15 °C/min hasta 250 °C, 10 min a 250 °C, aumento de temperatura de 20 °C/min hasta 300 °C, 2 min a 300 °C.

- **Muestras derivadas de la HDC de 2,4-D y MCPA:**

- **Inyección de la muestra:** Fibra utilizada PDMS.
- **Condiciones en el horno:** 5 min a 40 °C, aumento de temperatura de 15 °C/min hasta 250 °C, 10 min a 250 °C, aumento de temperatura de 20 °C/min hasta 280 °C, 2 min a 280 °C.

El equipo y el resto de las condiciones son las indicadas para las muestras genéricas.

- **Identificación de derivados de oxidación de cresoles:**

La muestra se inyecta en estado líquido:

- **Equipo:** Cromatógrafo de gases 3800 Varian acoplado a un espectrómetro de masas con un analizador tipo triple cuadrupolo 1200L.
- **Temperatura del inyector:** 300 °C.
- **Flujo de gas portador:** 1mL/min.

- **Condiciones en el horno:** 2 min a 60 °C, aumento de temperatura de 10 °C/min hasta 140 °C, aumento de temperatura de 15 °C/min hasta 300 °C, 1 min a 300 °C.
- **Detector de masas:** mediante ionización electrónica con un barrido de 35 a 600 *umas* a 70eV. La temperatura de la fuente de ionización es de 250 °C y la temperatura de la línea de transferencia es de 280 °C.

3.3.4. Cromatografía iónica

El cloruro y otros aniones, así como los ácidos orgánicos de cadena corta se analizaron por cromatografía iónica de supresión aniónica (Metrohm, mod. 761, Compact IC), empleando un detector de conductividad. Se utilizó una columna Stupp 5 (25 cm de longitud y 4 mm de diámetro), empleando como fase móvil una mezcla acuosa de NaHCO₃ (1 mM) y Na₂CO₃ (3,2 mM).

El análisis de amonio se llevó a cabo por cromatografía iónica con detector de conductividad, empleando una columna Alltech Universal Cation a 30 °C. Como fase móvil, en este caso, se utilizó ácido oxálico 2 mM para asegurar la conversión de todo el N amoniacal a ion amonio.

El análisis del amoníaco formado en las reacciones de hidrogenación de anilina y cloroanilina se realizó mediante electrodo selectivo de alta resolución (Thermo Scientific Orion). Las muestras, en este caso, se alcalinizaron con disolución de NaOH.

3.3.5. Determinación de carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO₅)

Las medidas de COT se llevaron a cabo en un analizador Shimadzu TOC-VCSH/CSN E200V, equipado con detector de CO₂ de infrarrojos.

Los análisis de DQO y DBO₅ se llevaron a cabo de acuerdo con los métodos estandarizados de la American Public Health Association ([APHA, 1992](#)). Los análisis de DQO se llevaron a cabo con dicromato potásico 0,1 N, realizando la retrovaloración con sal de Mohr 0,1 N o con un espectrofotómetro UV-VIS a 600 nm.

La DBO₅ se midió utilizando un equipo de DBO STC90E (VELP Scientifical).

3.3.6. Análisis de peróxido de hidrógeno.

La concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción se midió utilizando un método colorimétrico ([Eisenberg, 1943](#)). Este método se basa en la formación de un complejo coloreado, cuya concentración puede medirse a una determinada longitud de onda mediante espectrofotometría. Dicho complejo (Ti(IV)-H₂O₂ de color amarillo) se forma a partir de la reacción del peróxido de hidrógeno con oxisulfato de titanio (TiOSO₄) y presenta un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 410 nm. El equipo utilizado para llevar a cabo estas medidas fue un espectrofotómetro Shimadzu UV-visible, modelo UV-1603.

El método se basa en la medida de absorbancia de una mezcla formada por 4,5 mL de agua destilada, 0,5 mL de muestra y 0,5 mL de oxisulfato de titanio. La recta de calibrado empleada para transformar las medidas de absorbancia obtenidas por espectrofotometría en concentración de peróxido de hidrógeno viene dada por:

$$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mg/L}) = 509,67 \cdot \text{Abs (410 nm)} \quad [3.8]$$

3.3.7. Análisis de hierro lixiviado

El hierro lixiviado, presente en las muestras de reacción y procedente de los catalizadores a los que se incorporó este elemento, se analizó siguiendo un método basado en la formación de un complejo de color rojo entre la especie Fe(II) y 1,10-fenantrolina (Sandell, 1959) cuya concentración puede medirse por espectrofotometría vis. Todo el Fe presente en la muestra ha de encontrarse como Fe(II), para lo cual se emplea un potente agente reductor, como es una disolución de cloruro de hidroxilamina (10% en peso). Seguidamente, a la muestra se añade una disolución de 1,10-fenantrolina (0,25% en peso) en HCl 0,1 M. Este compuesto se acompleja con los iones de Fe(II) en disolución, formándose ferroína, que aporta una coloración rojiza a las muestras con hierro en disolución, con un máximo de absorbancia a 510 nm. El método experimental seguido para las mediciones de hierro lixiviado total se basó en la formación de dos mezclas cuyas composiciones fueron las siguientes:

Blanco: 4 mL de muestra+0,5 mL de H₂O+0,5 mL de hidroxilamina.

Fe_{total}: 4 mL de muestra+0,5 mL de cloruro de hidroxilamina+0,5 mL de 1,10 fenantrolina.

La recta de calibrado viene dada por:

$$[\text{Fe}_{\text{total}}] = 6,15 \cdot [\text{Abs}_{\text{Fe}(\text{total})} - \text{Abs}_{\text{blanco}}] \quad (510 \text{ nm}) \quad [3.9]$$

3.3.8. Ensayos de biodegradabilidad por respirometría.

Para llevar a cabo los análisis de biodegradabilidad de compuestos puros relacionados con este trabajo, así como de preparaciones sintéticas de productos de oxidación de 4-CP y efluentes reales procedentes de reacciones de HDC, se empleó una técnica respirométrica. Dicha técnica se basa en la medición de oxígeno disuelto en soluciones acuosas que contienen estos

compuestos y el cálculo de la velocidad de consumo de oxígeno (VCO) por parte de los microorganismos. Esta velocidad de consumo se relaciona con la concentración de biomasa presente en los ensayos, para evaluar la velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO). En ausencia de una fuente de carbono el valor de VECO se denomina endógeno y representa el consumo de la biomasa. La adición de un sustrato externo produce un aumento en el valor de la VECO y un crecimiento de la biomasa que, a su vez, repercute en el consumo endógeno. La VECO se relaciona con la actividad respiratoria de los microorganismos aerobios presentes en el lodo en cada momento.

Para estos análisis se utilizó un respirómetro discontinuo (LSS), el cual actúa sobre un controlador de los niveles de oxígeno y un aerador. El sistema recoge las variaciones de dichos niveles de oxígeno entre dos valores fijados, introduciendo aire cuando se alcanza el mínimo y deteniéndose al alcanzar el valor máximo, tras lo cual se mide la velocidad de desaparición de oxígeno en el medio. Los ensayos se realizaron en un intervalo de temperatura de 20-25 °C, con una concentración de biomasa (SSV) de 350 mg/L. El pH se ajustó a 7 antes de comenzar los ensayos, empleando para ello una disolución de NaOH. El inóculo biológico procedió de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR). Se tomaron muestras periódicas para medir el COT y la evolución de la concentración de los compuestos objetivo durante los ensayos que se extendieron, en general, por un tiempo de 1 día.

3.3.9. Evaluación de la ecotoxicidad

Se empleó para ello el ensayo de bioluminiscencia estandarizado en la norma ISO 11348-3, que mide la inhibición metabólica en la producción de luz de cierto tipo de microorganismos al contacto con las muestras. La ecotoxicidad de los efluentes de los diferentes tratamientos fueron medidos mediante el Test Microtox® de Toxicidad Aguda (SCI 500 Analyzer) usando una preparación de bacterias marinas (*Vibrio fischeri*) que son puestas en


contacto con diferentes concentraciones de muestra. Los ensayos fueron realizados a 15 °C con muestras neutralizadas a pH 7 ajustando la salinidad de la muestra al 2% con una disolución de NaCl.

La enzima luciferasa cataliza la oxidación por oxígeno molecular de un aldehído y un flavin mononucleótido reducido, ligado al sistema de transporte de electrones en la respiración celular bacteriana, dando como resultado la emisión de luz de color verde-azulada, con un máximo de emisión in-vitro a 490 nm. El ensayo Microtox permite medir la inhibición de la luminiscencia, lo que supone una disminución de la respiración celular.

A partir del tratamiento de los datos se calcula la dosis inhibitoria IC₅₀, definida como la dilución que hay que aplicar a la muestra para conseguir un efecto inhibitorio del 50%. Las unidades de toxicidad (U.T.) se determinan a partir de la IC₅₀ según la expresión [3.10]:

$$U.T. = \frac{C_i}{EC_{50}} = \frac{100}{IC_{50}} \quad [3.10]$$

Igualmente se pudieron calcular los valores de la EC₅₀ de compuestos individuales cuya concentración es conocida y cuyos valores son inversamente proporcionales a la toxicidad de la muestra. La ley 10/93 de la Comunidad de Madrid ha establecido en 25 U.T. el límite legal de ecotoxicidad de los efluentes industriales para su descarga en el sistema integral de saneamiento.




Los investigadores han concluido sobre el origen de la vida que las rocas y minerales deben haber jugado un papel importante en cada fase de la aparición de la vida. Catalizaron la síntesis de biomoléculas clave; seleccionaron, protegieron y concentraron estas moléculas y debieron haber actuado en el primer sistema genético.

R.M. Hazen

4 Resultados de los experimentos de hidrotratamiento. Discusión.

Imagen. Nanopartículas de Pt



4.I. Hidrodecloración de 4-clorofenol con catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados sobre arcillas pilareadas

La HDC de 4-CP en fase líquida, y más concretamente en fase acuosa, ha sido ampliamente estudiada durante los últimos veinte años, siendo los catalizadores de Pd los más utilizados, tanto por su alta actividad como por su durabilidad. Se ha empleado como alternativa a la oxidación catalítica, al tratarse de una técnica sencilla, relativamente barata y eficiente en la detoxificación de efluentes acuosos con este tipo de compuestos en bajas concentraciones. En este apartado se estudia la HDC de 4-CP con tres catalizadores basados en arcillas pilareadas con Pt, Pd y Rh, analizando tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores y la cinética del proceso. El principal problema de esta reacción en fase acuosa es el envenenamiento del catalizador, por lo que se llevarán a cabo experimentos con el objetivo de explicar las causas de esta posible desactivación.

Caracterización de los catalizadores

La Tabla 4.1 recoge las propiedades texturales y el contenido en metal noble de los catalizadores. La arcilla empleada como soporte, Al-PILC, presenta un mayor valor de área superficial que la bentonita original, lo que es indicativo de un buen pilareamiento. Como puede verse, el área BET disminuye tras la impregnación con los metales preciosos, obteniéndose menores valores al aumentar la cantidad de metal introducido. Todos los catalizadores muestran una significativa contribución de microporosidad con más de 60% del área BET en todos los casos.

Tabla 4.1. Caracterización del material de partida y los catalizadores preparados.

Catalizadores	Área BET (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	% Metal (wt %)
Bentonita	35	24	0,005	-
Al-PILC	212	37	0,096	-
Pt-0,5	195	68	0,060	0,48
Pt-1	178	66	0,056	1,02
Pt-3	171	64	0,053	3,05
Pd-0,5	173	52	0,063	0,52
Pd-1	172	57	0,053	1,00
Pd-3	149	46	0,051	2,94
Rh-0,5	185	39	0,089	0,51
Rh-1	164	36	0,083	0,98
Rh-3	155	43	0,070	2,97

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores con un 1% de metal noble se muestran en la Figura 4.1. El catalizador Pt-1 presenta partículas metálicas con tamaños de nanopartícula entre 10 y 40 nm. Este tamaño obtenido por TEM concuerda aceptablemente con el calculado mediante la ecuación de Scherrer, que lo sitúa en torno a 40 nm. Los catalizadores Pd-1 y Rh-1 mostraron tamaños de partícula inferiores, entre 5-15 nm y 2-4 nm, respectivamente.

Los catalizadores de Pd y Rh presentan nanopartículas con formas globulares, mientras que las de Pt muestran forma cuboctaédrica. La medición de estas últimas se realizó asumiendo forma esférica cuyo diámetro equivalente se corresponde con la diagonal más pequeña de cada una de ellas, criterio utilizado en la bibliografía (Long et al., 2011a, Long et al., 2011b). En la Figura 4.1 puede verse, además, cómo las partículas de Rh se acumulan alineadas en los bordes de las láminas de la montmorillonita,

mientras que los otros dos metales muestran una distribución más o menos uniforme en la superficie laminar de la arcilla.

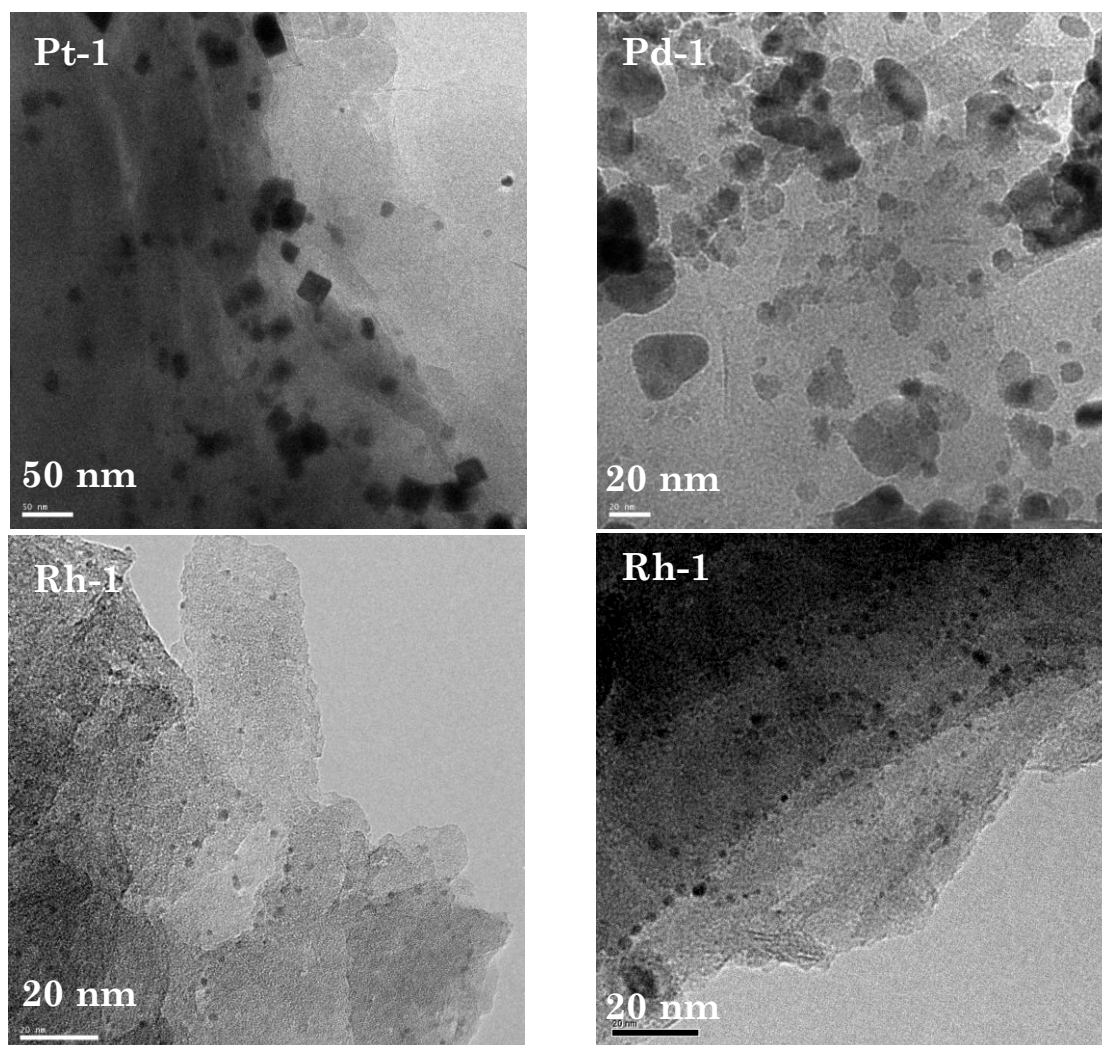


Figura 4.1. Micrografías de TEM de los catalizadores Pt-1, Pd-1 y Rh-1.

En la Figura 4.2 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores Pt-1, Pd-1 y Rh-1. Se puede observar que para el catalizador impregnado con Pt existen 3 picos de reducción a 262, 352 y 515 °C, correspondientes a especies de este metal con diferente grado de fijación al soporte. A 90 °C se produce una reducción parcial del Pt, como se verá posteriormente en los análisis de XPS. Figueiredo et al. (2008) observaron un pico de reducción de Pt^{2+} a Pt^0 a 181 °C, por lo que cabe esperar que a 200 °C podría conseguirse la reducción total de este metal.

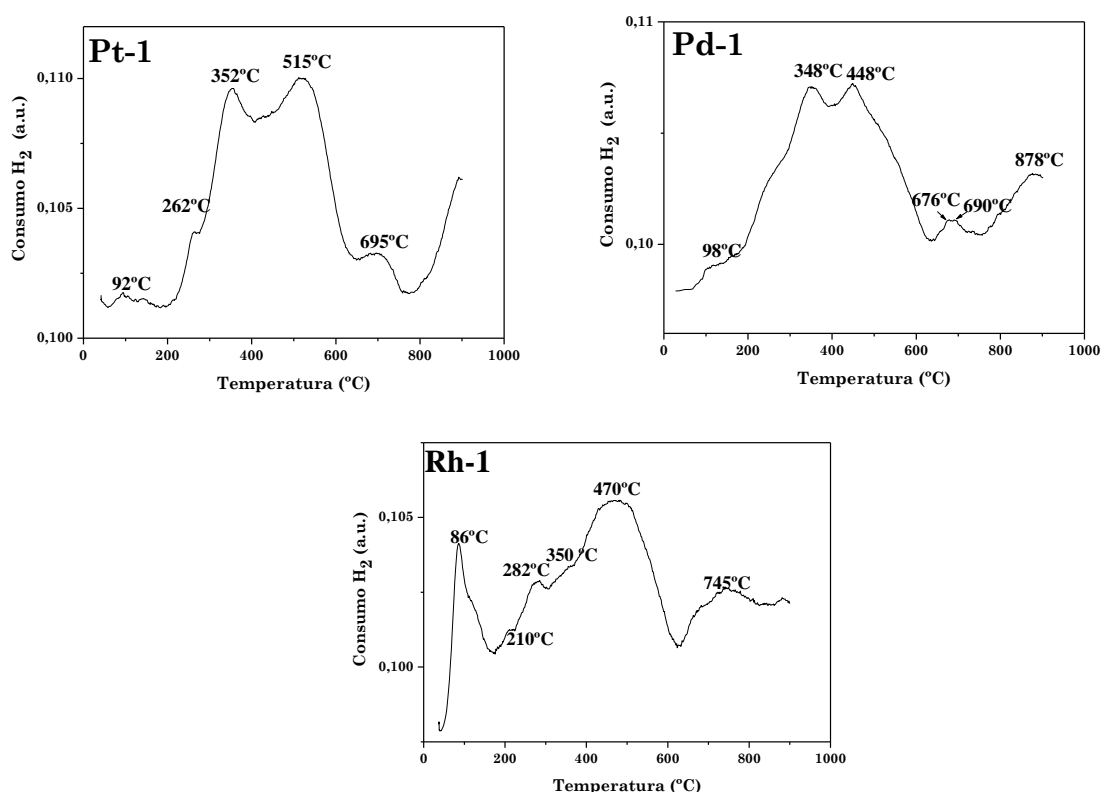


Figura 4.2. Curvas de reducción térmica programada de Pt-1, Pd-1 y Rh-1.

En la bibliografía se ha descrito que la reducción del hierro presente en la montmorillonita tiene lugar a una temperatura alrededor de los 345 °C (Barama et al., 2009). Las curvas de TPR de los catalizadores sintetizados en este trabajo presentaron dos picos a temperaturas superiores a 300 °C que se corresponden con la reducción del Fe III: 352 y 515 °C en Pt-1, 348 y 448 °C en Pd-1 y 350 y 470 °C en Rh-1. Se ha podido observar que la temperatura a la que se produce la reducción del Fe presente en la arcilla aumenta en ausencia de metales nobles (Cañizares, 1999). Las curvas de TPR de los catalizadores de Pd y Rh mostraron picos a temperaturas de 98 y 86 °C, respectivamente. La baja temperatura de reducción de Pd ha sido anteriormente descrita sobre este tipo de soporte (Zuo et al., 2008).

Efecto de la temperatura de reducción previa de los catalizadores

La reducción previa de los catalizadores es un factor importante en la actividad catalítica, hecho que ha sido probado anteriormente con catalizadores de Rh soportados en arcillas pilareadas (Molina et al., 2010b). Se ha estudiado el efecto de esta variable, sometiendo a los catalizadores con un 1% de metal a una reducción previa con una corriente de H_2 durante 2 h a temperaturas entre 90 y 400 °C, ensayándolos, posteriormente, en la HDC de 4-CP. La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos.

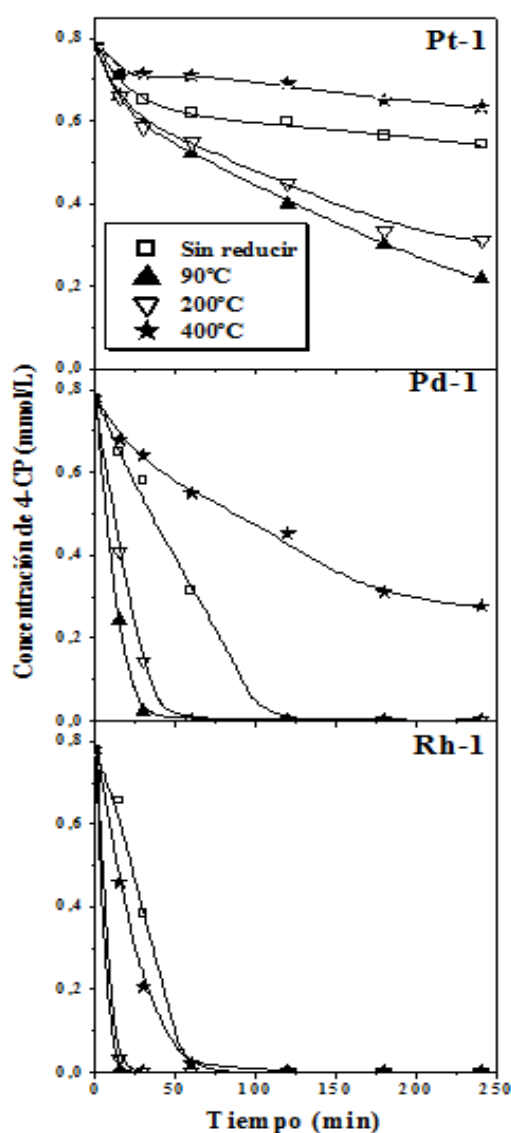


Figura 4.3. HDC de 4-CP con Pt-1, Pd-1 y Rh-1 reducidos a diferentes temperaturas ($T=25$ °C, $P=1$ atm, $Q_{H_2}=50$ mLN/min, $[4-CP]_0=100$ mg/L, $[cat]=1$ g/L).

La reducción a 90 y 200 °C produjo un aumento de la actividad catalítica de todos los catalizadores, ligeramente superior a 90°C. La reducción a 400 °C produjo una gran disminución de la actividad para los catalizadores Pt-1 y Pd-1, mientras que el catalizador Rh-1 muestra una actividad cercana al catalizador sin reducir. La causa principal de esta pérdida de actividad puede deberse a una disminución de la dispersión metálica, debida a la sinterización de las nanopartículas metálicas, tal como ha sido descrito previamente para catalizadores de Pd/Al₂O₃ (Gomez-Quero et al., 2008). Como puede verse en la Figura 4.4, en los catalizadores de Pd reducidos a 400 °C se observan agregados de mucho mayor tamaño que en los de 200 °C. Por su parte, en el catalizador de Rh, la sinterización es sensiblemente menor, como refleja la Figura 4.5, correspondiente a una muestra reducida a 400 °C. La dispersión metálica en este catalizador resulta mucho mejor cuando la reducción del mismo se lleva a cabo a 90 °C, como muestra la Figura 4.6.

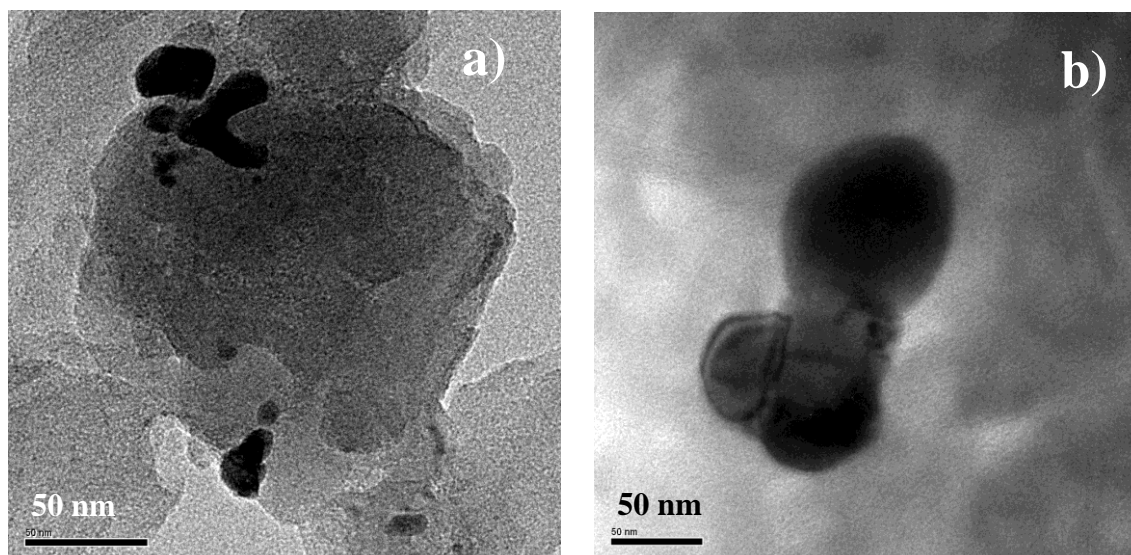


Figura 4.4. Micrografías de TEM del catalizador Pd-1 reducido a a) 200°C, b) 400 °C.

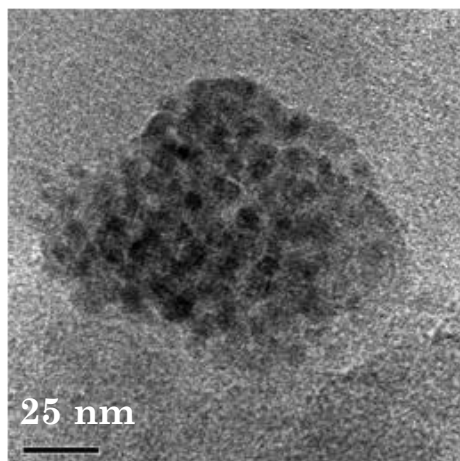


Figura 4.5. Micrografía de TEM del catalizador Rh-1 reducido a 400 °C.

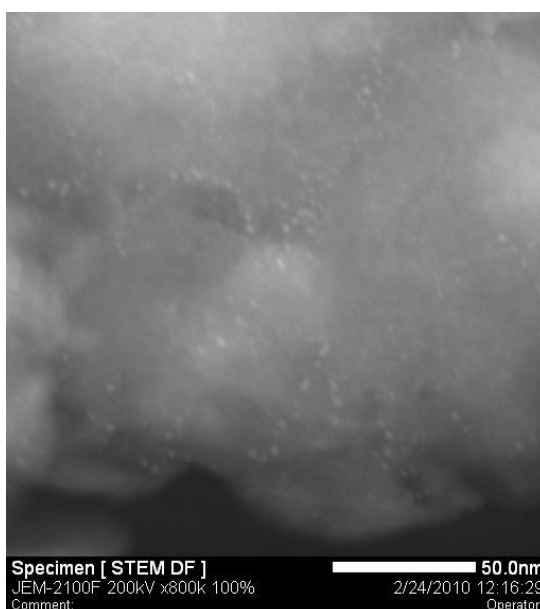


Figura 4.6. Micrografía de STEM del catalizador de Rh tras reducción a 90 °C.

La Tabla 4.2 recoge los valores de dispersión metálica calculados por quimisorción de CO de los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas. Estos valores confirman el aumento de la dispersión de la fase activa a temperaturas moderadas (90 y 200 °C) y la disminución de la misma a 400 °C. Estos resultados obtenidos por quimisorción arrojan valores similares a los calculados a partir del tamaño medio de más de 200

nanopartículas en las micrografías de TEM de los catalizadores reducidos a 90 °C: 5% y 31% para Pd y Rh, respectivamente.

Empleando los valores de dispersión obtenidos por quimisorción en muestras representativas se calculó el TOF (*turnover frequency*), que proporciona una medida de la actividad por centro activo, mediante la expresión:

$$TOF(s^{-1}) = \frac{r_A \cdot M_A}{D \cdot 60} \cdot 100 \quad [4.1]$$

siendo:

r_A la velocidad inicial de reacción, en mol/min·g_{metal}.

M_A la masa atómica del metal (Pt: 195,08 g/mol; Pd: 106,42 g/mol; Rh: 102,91 g/mol).

D la dispersión metálica, en %.

Los valores se recogen en la Tabla 4.2, junto con los de velocidad inicial de desaparición de 4-CP.

Tabla 4.2. Dispersión metálica (quimisorción de CO) y valores de velocidad inicial y TOF de los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas.

Catalizador	Dispersión (%)	k (L min ⁻¹ g ⁻¹ _{metal})	Velocidad inicial (mmol min ⁻¹ g ⁻¹ _{metal})	TOF·10 ² (s ⁻¹)
Pt-1 fresco	10,5	0,17 ± 0,02	0,13	0,40
Pt-1 90 °C	10,8	0,54 ± 0,02	0,42	1,26
Pt-1 200 °C	15,0	0,41 ± 0,02	0,32	0,69
Pt-1 400 °C	6,3	0,07 ± 0,01	0,06	0,31
Pd-1 fresco	7,7	1,41 ± 0,13	1,10	2,53
Pd-1 90 °C	8,3	7,58 ± 0,44	5,90	12,61
Pd-1 200 °C	10,2	3,64 ± 0,53	2,83	4,92
Pd-1 400 °C	4,7	0,44 ± 0,02	0,34	1,28
Rh-1 fresco	19,0	2,68 ± 0,28	2,09	1,89
Rh-1 90 °C	22,0	15,24 ± 0,91	11,86	9,25
Rh-1 200 °C	24,0	18,74 ± 2,49	14,59	10,43
Rh-1 400 °C	17,0	3,57 ± 0,29	2,78	2,80

El mayor valor de TOF entre los catalizadores no reducidos corresponde al del Pd, cuya reducción a 90 °C condujo a un incremento sensible del mismo, situándose en un valor similar a los recogidos en la bibliografía para esta misma reacción con catalizadores de Pd sobre carbón activo (Xia et al., 2009a, Xia et al., 2009b) o sobre nanocomposites de sílice-carbón mesoporoso (Jin et al., 2009).

La disminución del TOF en los catalizadores reducidos a 400 °C, concuerda con los resultados de otros autores, que han relacionado dicha disminución con el aumento del tamaño de las nanopartículas metálicas (Lebarbier et al., 2010). Para analizar este efecto con más detalle se llevó a cabo un estudio de los estados de oxidación de la fase metálica a partir de los espectros de XPS de los catalizadores sin reducir y reducidos a diferentes temperaturas, para poder determinar la relación de especie cerovalente a electrodeficiente en

cada uno de ellos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Como puede verse, la proporción de especie cerovalente aumenta con la temperatura de reducción, siendo la única especie existente en el catalizador Pt-1 a 200 °C y 400 °C y en Pd-1 y Rh-1 a 400 °C. Las fases metálicas más activas, Pd y Rh, se reducen a temperaturas moderadas, entre 90 y 200 °C, obteniéndose proporciones entre 40 y 60 % de especie cerovalente, valores cercanos a una relación $Me^{n+}/Me^0=1$. Los resultados permiten concluir que la presencia de ambas especies, cerovalente y electrodeficiente, en proporciones más o menos equivalentes, supone una mayor actividad catalítica para la HDC, coincidiendo con lo reflejado por otros autores para catalizadores de Pd soportados en carbón activo (Gómez-Sainero, et al, 2002), sílice (Ding et al., 2008) o TiO_2 (Babu et al., 2009).

Tabla 4.3. Concentración relativa de especies metálicas en los catalizadores reducidos a diferentes temperaturas y tras su uso en la HDC de 4-CP.

Catalizador	$Me^0/(Me^0+Me^{+n})$ (%)
Pt-1 fresco	57
Pt-1 90°C	67
Pt-1 200°C	100
Pt-1 400°C	100
Pt-1 usado	68
Pd-1 fresco	45
Pd-1 90°C	52
Pd-1 200°C	66
Pd-1 400°C	100
Pd-1 usado	53
Rh-1 fresco	0
Rh-1 90°C	36
Rh-1 200°C	60
Rh-1 400°C	100
Rh-1 usado	46

Efecto del contenido metálico

Se evaluó el efecto del contenido de metal precioso (0,5-3%) sobre la actividad de los catalizadores estudiados en la HDC de 4-CP, previa reducción a la temperatura óptima (90 °C). La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos. En todos los ensayos se pudo comprobar la ausencia de lixiviación de metal precioso, mediante análisis de TXRF, lo que prueba la alta estabilidad de estos catalizadores. En todos los casos se observa una mayor conversión de 4-CP para el mismo tiempo de reacción al aumentar el contenido de metal. Como ya se observó anteriormente, los catalizadores de Pt mostraron los menores valores de conversión, siendo del 50,5% para Pt-0,5 tras 4 h de reacción, mientras los catalizadores de Pd y Rh proporcionaron conversión completa de 4-CP para todos los contenidos de metal ensayados, en la mitad de tiempo. Con los catalizadores de Pt y Rh se pudo observar la hidrogenación a fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, mientras que con Pd este último no fue detectado, lo que indica una menor capacidad hidrogenante de este metal, como se ha probado en trabajos precedentes en similares condiciones experimentales ([Diaz et al., 2008](#), [2009](#), [Molina et al., 2012](#)).

Con los catalizadores de Rh se consiguió conversión completa de 4-CP en un menor tiempo de reacción y una hidrogenación más profunda, que condujo a ciclohexanol como único producto de reacción. El balance de carbono se cerró en un 93-100% y el de Cl de forma prácticamente completa en todos los experimentos.

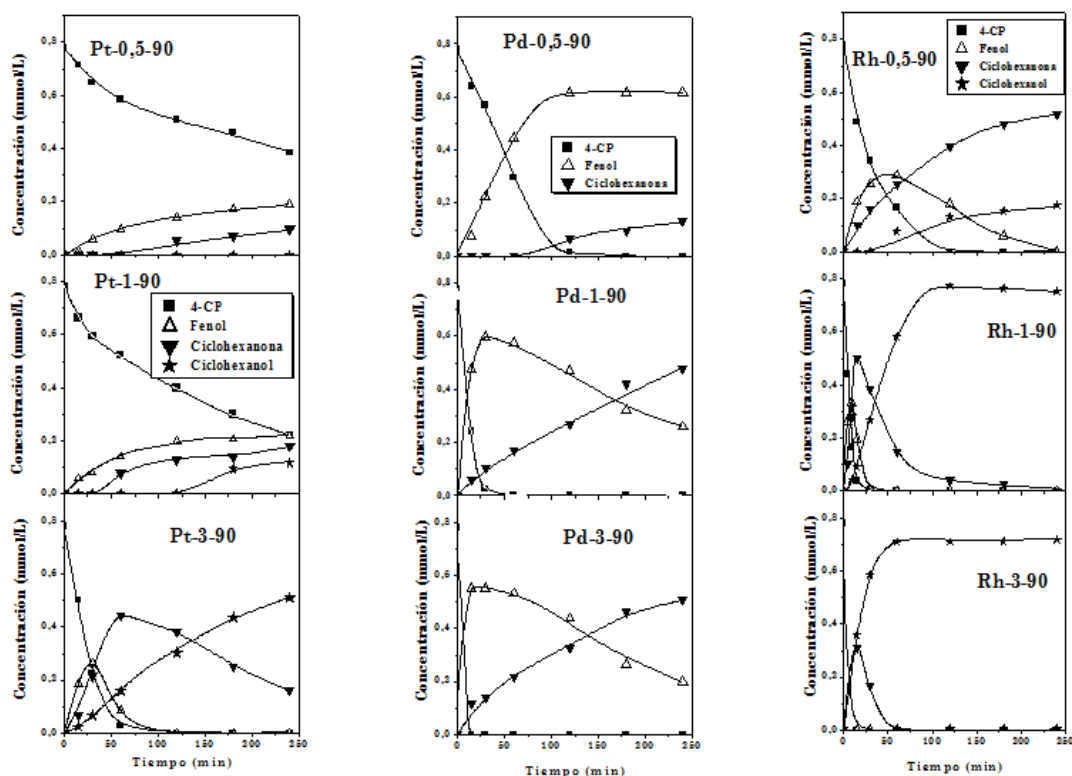
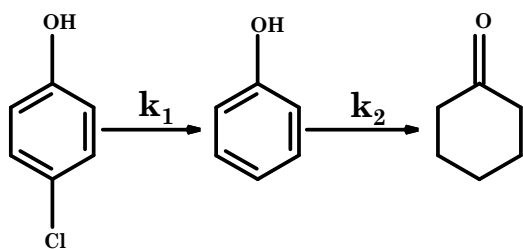


Figura 4.7. HDC de 4-CP con los catalizadores ensayados con distintos contenidos metálicos ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[4\text{-CP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

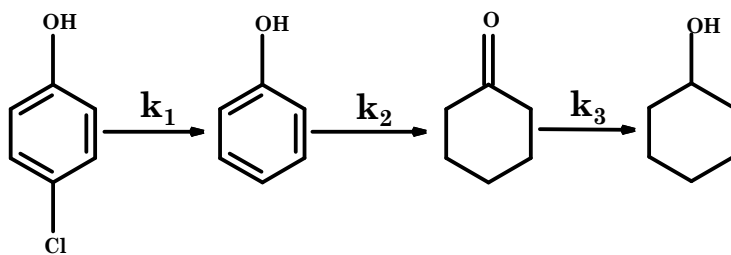
Estudio cinético del proceso

A partir de los resultados obtenidos con los catalizadores al 1 % en peso de metal se realizó un estudio cinético. De las curvas de la Figura 4.7, se deducen los siguientes esquemas de reacción:

Catalizadores de Pd



Catalizadores de Pt y Rh



En base a estos esquemas, se pueden escribir las siguientes ecuaciones de velocidad, asumiendo cinéticas de pseudo-primer orden:

$$R_{4-CP} = \frac{dC_{4-CP}}{dt} = -r_1 = -k_1 C_{4-CP} \quad [4.2]$$

$$R_{fenol} = \frac{dC_{fenol}}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_{4-CP} - k_2 C_{fenol} \quad [4.3]$$

$$R_{ciclohexanona} = \frac{dC_{ciclohexanona}}{dt} = r_2 = k_2 C_{fenol} \quad [4.4] \text{ (catalizador de Pd)}$$

$$R_{c-ona} = \frac{dC_{c-ona}}{dt} = r_2 - r_3 = k_2 C_{fenol} - k_3 C_{c-ona} \quad [4.5] \text{ (Pt y Rh)}$$

$$R_{ciclohexanol} = \frac{dC_{ciclohexanol}}{dt} = r_3 = k_3 C_{c-ona} \quad [4.6] \text{ (Pt y Rh)}$$

El ajuste de las curvas experimentales de concentración-tiempo a las anteriores ecuaciones se realizó mediante un programa de regresión no lineal, utilizando el algoritmo de Marquardt a un 95% de nivel de

probabilidad. En la Tabla 4.4 se recogen los valores obtenidos para las constantes cinéticas a 25°C.

Tabla 4.4. Valores de las constantes cinéticas a 25 °C.

Catalizador	Constantes cinéticas	k (L min ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)	r ²
Pt-1	k ₁	5,4 · 10 ⁻¹ ± 2,0 · 10 ⁻²	0,992
	k ₂	7,9 · 10 ⁻¹ ± 7,0 · 10 ⁻²	
	k ₃	6,0 · 10 ⁻¹ ± 9,0 · 10 ⁻²	
Pd-1	k ₁	7.6 ± 0,4	0,994
	k ₂	4,8 · 10 ⁻¹ ± 2,0 · 10 ⁻²	
Rh-1	k ₁	15,2 ± 0,9	0,991
	k ₂	14,7 ± 1,1	
	k ₃	3,3 ± 0,2	

Mientras que con Pt-1 los valores de las constantes cinéticas para las etapas de decoloración e hidrogenación resultan similares, en el caso del Pd la decoloración procede sensiblemente más rápida que la subsiguiente hidrogenación del fenol. Por otra parte, el catalizador más activo, Rh-1, arroja valores de las constantes cinéticas similares para las etapas de decoloración e hidrogenación de fenol, mientras que la formación de ciclohexanol a partir de ciclohexanona es más lenta.

Efecto de la temperatura.

En la Tabla 4.5 se recogen los valores de la constante cinética k₁ (correspondiente a la desaparición de 4-CP) a diferentes temperaturas en el intervalo 25-50 °C. A partir de los mismos se obtuvieron las energías de activación aparentes mediante la ecuación de Arrhenius. Resultaron valores de 56 ± 11; 39 ± 9 y 21 ± 5 kJ/mol para los catalizadores de Pt, Pd y Rh, respectivamente. Shindler et al. (2001) dieron un valor de 24,8 kJ/mol con

Pd sobre carbón activo (Pd/AC) en el intervalo 30-85 °C. También para Pd/AC Yuan y Keane (2003c) obtuvieron 41,2 kJ/mol (0-30 °C). Diaz et al. (2009) encontraron valores de 47; 51 y 58 kJ/mol para Pd/Al₂O₃, Rh/AC y Pt/AC, respectivamente mientras que Jin et al. (2009) dieron valores de 15,6 y 40,8 kJ/mol con un catalizador de Pd (5 % en peso) soportado en nanocomposites de sílice-carbón mesoporosos y carbón activo, respectivamente, y Felis et al. (1999) 45 kJ/mol, trabajando en el intervalo 40-80 °C con un catalizador Ru/C con un 4,53% en peso de Ru.

Tabla 4.5. Valores de las constantes cinéticas de la HDC de 4-CP (k_1) a diferentes temperaturas.

Catalizador	Temperatura (°C)	k_1 (L min ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)	r^2
Pt-1 90 °C	25	$5,4 \cdot 10^{-1} \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$	0,992
	35	$6,2 \cdot 10^{-1} \pm 3,0 \cdot 10^{-2}$	0,988
	40	$9,8 \cdot 10^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	0,962
	50	$3,0 \pm 0,3$	0,964
Pd-1 90 °C	25	$7,6 \pm 0,44$	0,994
	35	$10,9 \pm 1,1$	0,990
	40	$21,0 \pm 4,7$	0,993
	50	$23,6 \pm 5,9$	0,996
Rh-1 90 °C	25	$15,2 \pm 0,9$	0,991
	35	$16,3 \pm 0,9$	0,992
	40	$21,5 \pm 1,2$	0,994
	50	$28,7 \pm 3,0$	0,987

Estudio de la estabilidad de los catalizadores

Se llevaron a cabo experimentos en continuo de larga duración (100 y 300 h) utilizando el reactor de lecho fijo descrito en el apartado 3.1. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.8. La estabilidad de los catalizadores

en la HDC de 4-CP en fase acuosa ha sido estudiada en algún trabajo previo, arrojando buenos resultados en ensayos de 100 horas, utilizando tiempos espaciales de 20 kg_{cat}·h/mol (Diaz et al., 2011b). La presencia de HCl en el medio puede tener importantes consecuencias dependiendo del soporte (Yuan y Keane, 2004a), efecto que se ha podido modular por la adición de bases al medio (Yuan y Keane, 2004b).

El catalizador de Pt mostró una pérdida progresiva de actividad en la dechloración, como puede apreciarse por la evolución de las concentraciones de 4-CP y cloruro obtenidas en la corriente de salida. El pH al inicio del experimento fue de 5,6, valor que disminuyó hasta valores entre 4,4-4,8. Por otro lado, el Pd y el Rh mostraron una gran estabilidad en términos de dechloración pese a la mayor pérdida de actividad en la hidrogenación posterior tras haber tratado unos 75 L/g de catalizador. El pH aproximado durante los ensayos con Pd-1 y Rh-1 fue de 4,1. Se sabe que el Rh presenta una mayor afinidad por el Cl⁻ que el Pd (Angel y Benitez, 2001) lo que puede ser causa de una mayor desactivación, hecho comprobado en experimentos en los que estos catalizadores fueron reutilizados en varios ciclos en discontinuo (Molina et al., 2012). La cantidad de metal lixiviado fue mínima en todos los experimentos, por lo que cabe descartar la pérdida de fase activa como causa de desactivación.

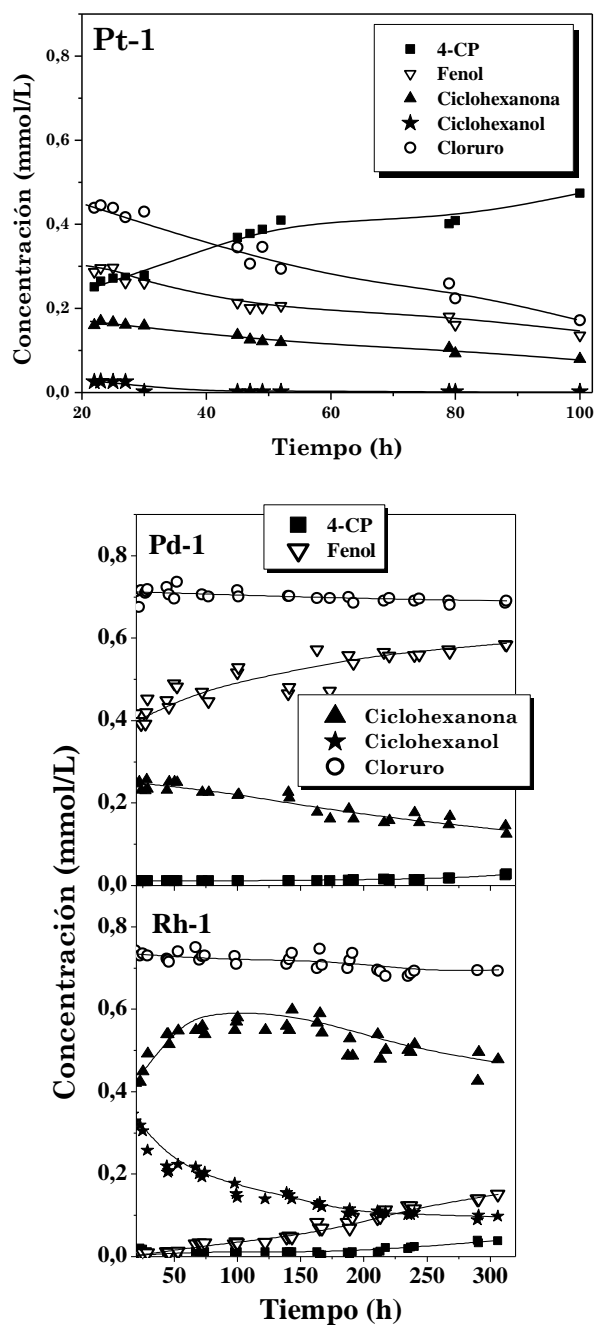


Figura 4.8. Estudio de estabilidad de los catalizadores Pt-1, Pd-1 y Rh-1 en la HDC de 4-CP ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\tau=5,1\text{ kg}_{\text{cat}}/\text{mol}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN}/\text{min}$, $[4\text{-CP}]_0=100\text{ mg}/\text{L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g}/\text{L}$).

Con los tres catalizadores, la cantidad de cloruro medido en el líquido fue algo inferior a la que corresponde a la decloración de 4-CP. Por lo tanto, pequeñas cantidades de cloruro y/o especies cloradas pueden estar acumulándose en la superficie del catalizador, lo cual pudiera constituir otra

causa de desactivación. Para comprobar esto, se realizaron análisis de XPS de los catalizadores usados tras los ensayos de la Figura 4.8. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6, en la que puede verse que el contenido en cloro del catalizador de Pt es mayor que el de Pd y el de Rh, correspondiendo en casi un 60% a cloro orgánico, lo que puede ser atribuido a la adsorción de especies orgánicas cloradas.

Tabla 4.6. Composiciones atómicas superficiales de Cl en los catalizadores usados en los experimentos de la Figura 4.8, analizados por XPS.

Catalizador	% Cl 2p (XPS)	Cl Orgánico (%)	Me ⁰ /Me ⁿ⁺ *
Pt-1 usado	0,33	0,19	2,0
Pd-1 usado	0,23	0,11	1,1
Rh-1 usado	0,25	0,09	0,85

*: A partir de los datos de la Tabla 4.3

Además, se observó una disminución del área BET de los catalizadores tras los experimentos de larga duración, siendo más pronunciado en el catalizador de Pt (45 %) que en los de Pd y Rh (35 y 25 %, respectivamente). Esta reducción de la superficie específica puede deberse a un bloqueo parcial de microporos por especies adsorbidas como las antes mencionadas.

4.1.1. Efecto de la incorporación de Ce

El óxido de cerio se ha utilizado en la síntesis de catalizadores con metales preciosos para prevenir la sinterización de nanopartículas metálicas y aumentar su dispersión, tal y como se ha demostrado al incorporar Ce a catalizadores de Pt sobre alúmina (Kim y Ihm, 2002) y de Pd (Zuo y Zhou, 2006, Zuo et al., 2008), Pt (Barrera-Vargas et al., 2007) y metales de transición, como Mn, sobre Al-PILC (Zuo et al., 2009). Se ha utilizado Ce en la síntesis de arcillas pilareadas con Fe para la oxidación de fenol en fase acuosa, mejorando su actividad catalítica (Olaya et al., 2009, Sanabria et al., 2009).

Los catalizadores de Pt e Ir han sido menos estudiados en HDC que los de Pd y Rh y han mostrado una menor actividad y más rápida desactivación. Sin embargo, su actividad puede incrementarse mediante la adición de promotores, como el Ce, que ayuden a dispersar la fase activa sobre el soporte empleado. En este apartado se estudia la HDC de 4-CP con catalizadores de Pt e Ir y el efecto de la adición de Ce sobre su actividad catalítica.

4.1.1.1. Hidrodecloración catalítica de 4-CP con catalizadores Pt/Ce

La Tabla 4.7 muestra las características texturales de catalizadores de Pt sobre arcillas pilareadas (Pt-1), con distintas proporciones de Ce. Se observa una disminución de la superficie BET y el volumen de microporos al incorporar dicho metal, pero la proporción del mismo no supone diferencias significativas.

Tabla 4.7. Caracterización textural de los catalizadores de Pt-Ce.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)	Tamaño medio poro (nm)
Al-PILC	212	69	0,059	3,5
Pt-1	178	66	0,056	3,8
Pt/Ce(1-3)	123	38	0,039	4,0
Pt/Ce(1-5)	122	35	0,041	4,0
Pt/Ce(1-10)	114	33	0,038	4,0

Se analizó la superficie del catalizador con una mayor proporción de Ce mediante XPS, con el fin de determinar el efecto de la introducción de este metal conjuntamente con el Pt y el de la temperatura de reducción previa. El espectro 4d_{5/2} del Pt presentó dos bandas centradas a energías de ligadura de 315 y 317 eV, correspondientes a la especie metálica y electrodeficiente, respectivamente. La Tabla 4.8 muestra la proporción de Pt cerovalente de los catalizadores resultantes, apreciándose un aumento de la misma tras la incorporación de Ce, así como con la temperatura de reducción. En cuanto al Ce, el espectro 3d_{5/2}, revela la presencia de Ce³⁺.

Tabla 4.8. Efecto de la temperatura de reducción previa en la proporción de Pt⁰ presente en los catalizadores Pt-1 y Pt/Ce (1-10).

T ^a reducción previa	Pt-1 Pt ⁰ (%)	Pt/Ce (1-10) Pt ⁰ (%)
Catalizador fresco	43	48
90 °C	67	79
200 °C	100	100
400 °C	100	100

Como puede verse en la Tabla 4.9, la introducción de un 10% de Ce en el catalizador aumenta la proporción de Pt superficial (relación Pt/Si),

duplicando la obtenida en Pt-1. Dicha relación atómica disminuye al aumentar la temperatura de reducción, posiblemente debido a la aglomeración de las partículas de Pt, mientras que la proporción superficial de Ce aumenta y la relación Fe/Si permanece sin variación.

Tabla 4.9. Relaciones atómicas superficiales de diferentes especies medidas por XPS del catalizador Pt/Ce (1-10) reducido a varias temperaturas.

Muestra	Fe/Si	Relación Pt/Si	Reducción de Pt (%)	Relación Ce/Si	Aumento de Ce (%)
Pt-1 90°C	-	0,0041	-	-	-
Pt/Ce (1-10)	0,032	0,0082	-	0,064	-
Pt/Ce (1-10) 90 °C	0,033	0,0065	21	0,083	23
Pt/Ce (1-10) 200 °C	0,036	0,0057	31	0,097	35
Pt/Ce (1-10) 400 °C	0,030	0,0053	36	0,108	41

En la Figura 4.9 se muestran micrografías de TEM correspondientes al catalizador Pt/Ce (1-5). Se pueden apreciar agregados de partículas de Pt, de tamaño inferior a 5 nm, junto con Ce. Los tamaños de las nanopartículas de Pt en este catalizador son mucho menores que las observadas en Pt-1 (apartado 4.1) lo que prueba que el Pt se encuentra mucho más disperso en los catalizadores de Pt-Ce.

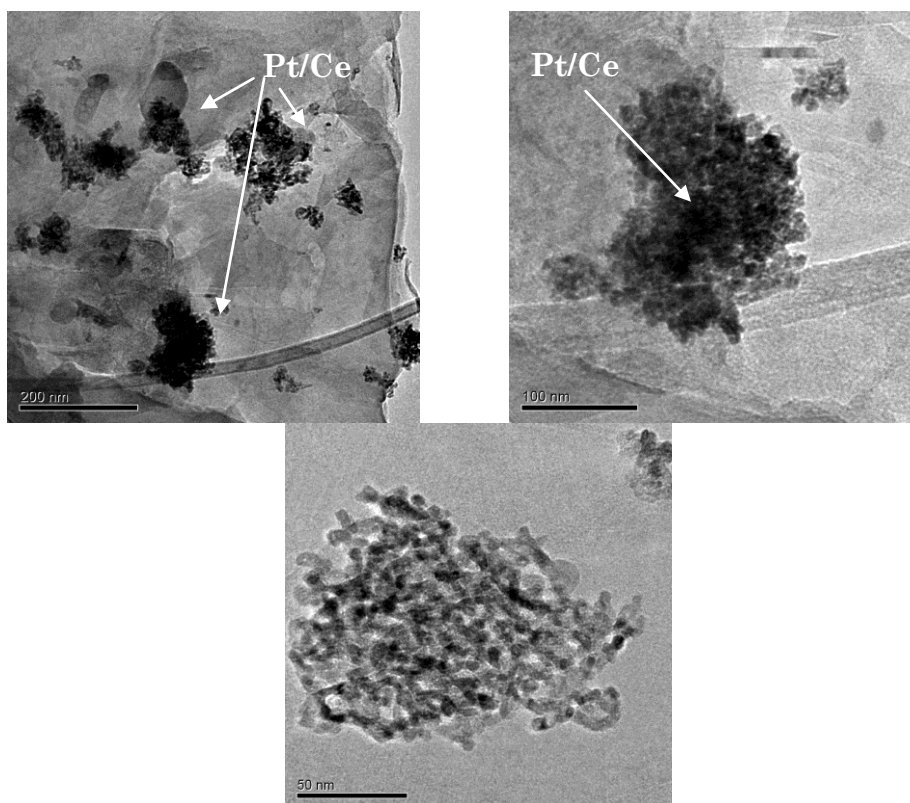


Figura 4.9. Fotografías de TEM del catalizador Pt/Ce (1-5).

La Figura 4.10 muestra los resultados obtenidos con los catalizadores bimetálicos de Pt/Ce en la HDC de 4-CP. Puede verse su mayor actividad con respecto a Pt-1. El catalizador Pt/Ce (1-5) presentó la mayor actividad con una casi completa conversión de 4-CP tras 4 h de reacción. Se seleccionó éste para posteriores ensayos.

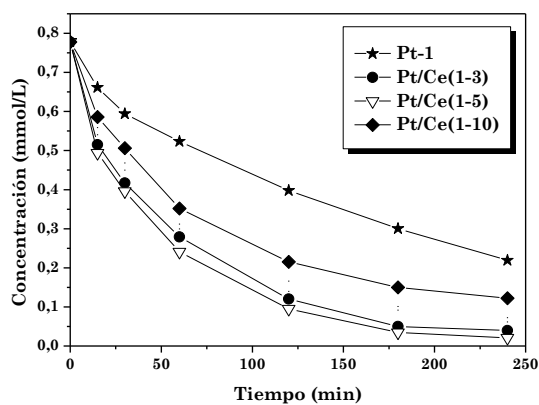


Figura 4.10. HDC de 4-CP con los catalizadores Pt-1 y Pt/Ce ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[4\text{-CP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

La evolución de los productos de reacción (Figura 4.11) revela una mayor conversión de fenol a ciclohexanona y ciclohexanol con el catalizador bimetalico. La selectividad a ciclohexanol fue también muy superior. La mayor actividad mostrada por estos catalizadores bimetalicos se debe, probablemente, a la mayor dispersión de Pt lograda.

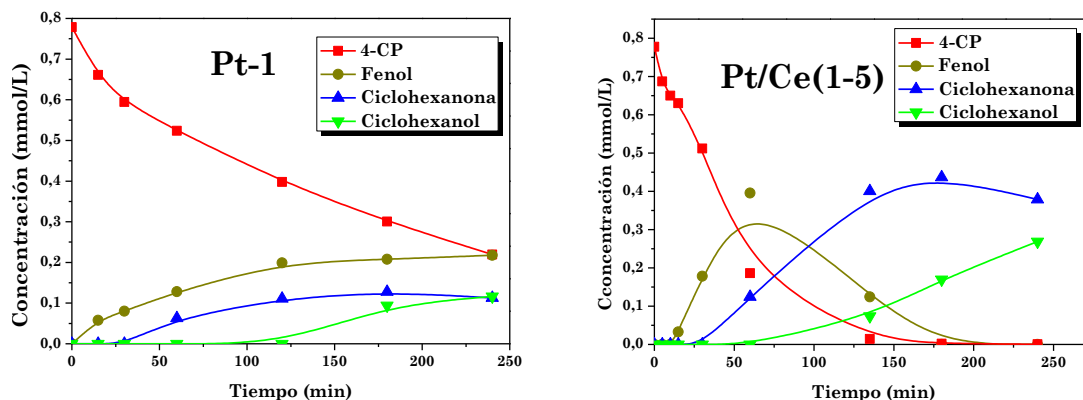


Figura 4.11. HDC de 4-CP con Pt-1 y Pt/Ce (1-5) (resto de condiciones como en la Figura 4.10).

4.1.1.2. HDC de 4-CP con catalizadores de Ir e Ir/Ce

Se ensayaron los catalizadores Ir-5 e Ir-1 en la HDC de 4-CP, los cuales se diferencian, además de por el contenido en Ir, en su forma de preparación, tal y como se describió en el apartado 3.1.1.3. Los resultados alcanzados se comparan con los obtenidos con catalizadores bimetalicos de Ir/Ce para comprobar el efecto del Ce sobre la actividad catalítica. La Figura 4.12 muestra la morfología de los catalizadores monometalicos y de Ir/Ce (1-5). Se observa que el catalizador Ir-5 presenta microcristales con morfología acicular, repartidos homogéneamente sobre la superficie, con tamaños entre 20 y 150 nm, mientras que Ir-1 presenta cristales de morfología similar pero de menor tamaño. Los catalizadores bimetalicos de Ir/Ce, por su parte, muestran la misma apariencia que los de Pt/Ce, con nanopartículas de Ir de tamaño inferior a 5 nm, mezcladas de forma homogénea con el Ce, como se comprobó por análisis de EDX en el estudio de microscopía electrónica.

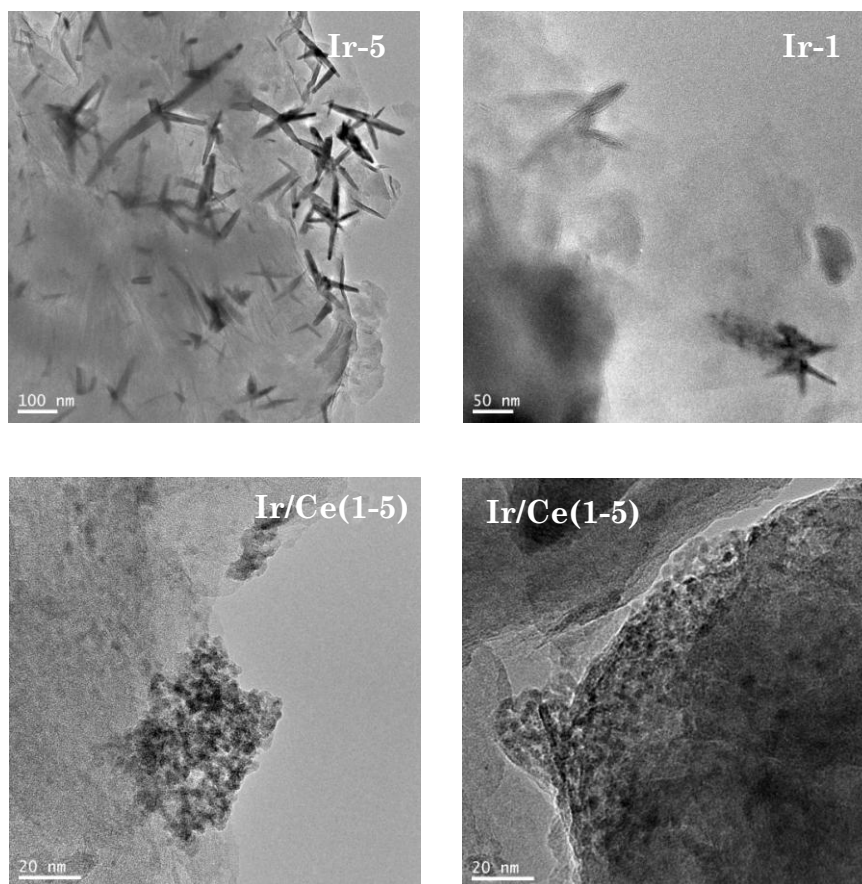


Figura 4.12. Micrografías de TEM de Ir-5, Ir-1 e Ir/Ce (1-5).

La Figura 4.13 muestra el comportamiento de los catalizadores monometálicos de Ir. Como puede verse, conducen a valores similares de conversión de 4-CP, independientemente del contenido metálico. Con Ir-1 se consigue una hidrogenación mayor de fenol y ciclohexanona, dando ciclohexanol como producto final. Esto puede deberse a una mayor dispersión metálica, con un menor tamaño de las partículas de Ir, probablemente consecuencia de la distinta naturaleza de la disolución impregnante, para cuya preparación se empleó HCl 1M, en el caso de Ir-1 y agua en el de Ir-5.

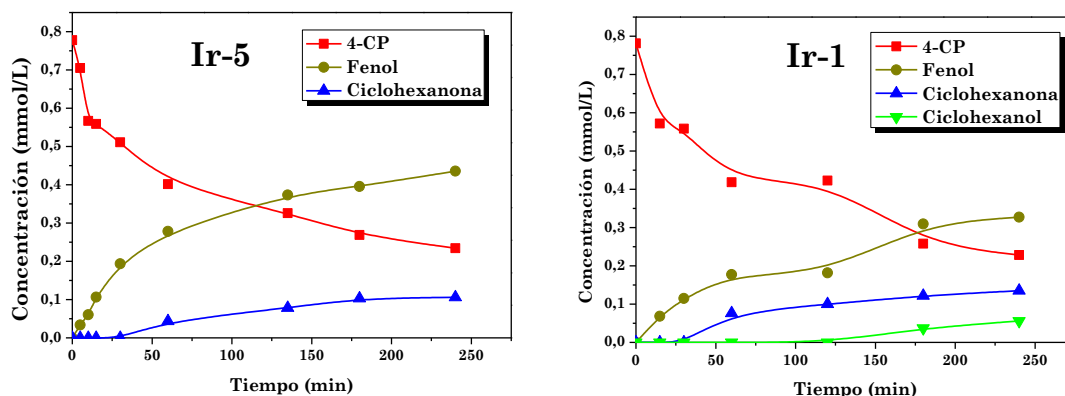


Figura 4.13. HDC de 4-CP con los catalizadores Ir-5 e Ir-1 (Resto de condiciones como en la Figura 4.10).

Los catalizadores bimetálicos de Ir/Ce no mejoran la conversión de 4-CP para ninguna de las proporciones de Ce ensayadas, como se observa en la Figura 4.14 obteniéndose, además, menores selectividades a ciclohexanona y ciclohexanol. La incorporación de cantidades superiores de Ce se traduce en una disminución de la actividad catalítica, que resulta especialmente acusada en el catalizador con la mayor proporción de Ce ensayada.

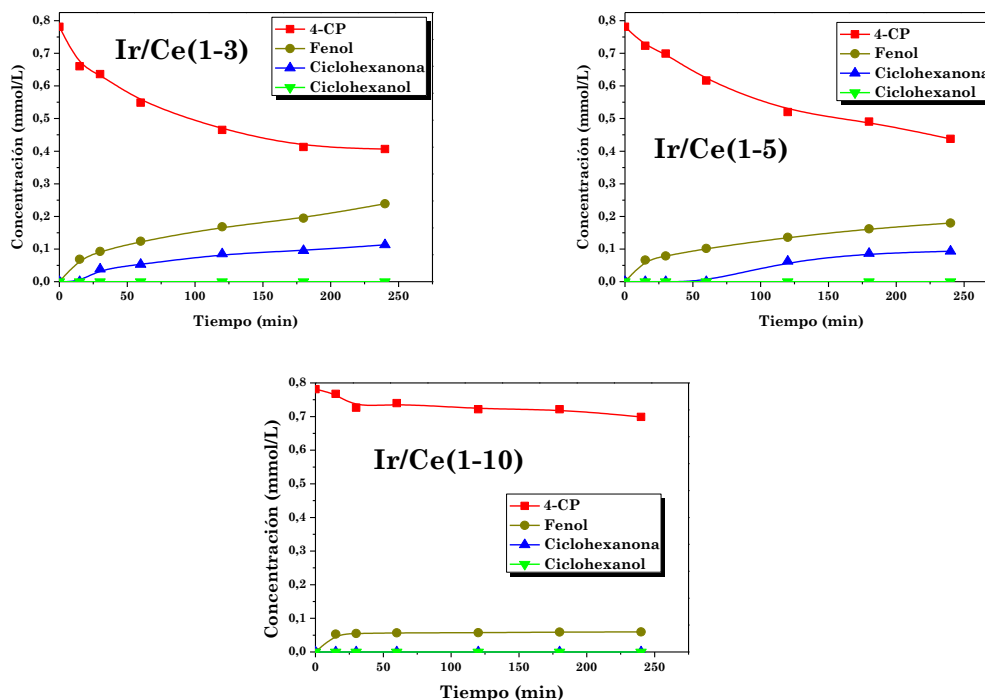


Figura 4.14. HDC de 4-CP con catalizadores de Ir/Ce (Resto de condiciones como en la Figura 4.10).

Los resultados obtenidos permiten concluir el efecto positivo de la incorporación de Ce en el catalizador de Pt, mientras que en el de Ir se observa lo contrario. Esto puede deberse a la diferente forma en la que el Ce interacciona con los metales preciosos. Aunque la síntesis conjunta con Ce disminuye el tamaño de las partículas de Pt e Ir, en este último la interacción parece más fuerte, pudiendo depositarse sobre las partículas de este metal, impidiendo el acceso de los reactantes a los centros activos. Al emplear Pt, ambos metales forman partículas monometálicas con una menor interacción entre ellas, por lo que no se impide el acceso de los reactivos a la fase activa.

4.1.2. Catalizadores bimetálicos de Pd y Rh

Los catalizadores de Pd han sido los más estudiados en la HDC de compuestos clorados como los clorofenoles debido a su alta actividad y su resistencia al envenenamiento. Por su parte, los catalizadores de Rh, aunque menos usados, son capaces de producir una hidrogenación más profunda de los productos primarios de la hidrodecloración.

Los trabajos sobre HDC con catalizadores bimetálicos se han focalizado en el tratamiento de diferentes especies: clorobenceno con catalizadores de Pd/Rh y Pd/Sn (Bodnariuk et al., 1989), clorotoluenos con Pd/Fe (Zheng y Zheng, 2006), heterociclos clorados con Pd/Rh (Omari-Qadry et al., 2009) y TCE con nanopartículas de Fe/Pd (Lien y Zhang, 2007). En la HDC de clorofenoles también se describe en la bibliografía el uso de sistemas bimetálicos: Ru/Pd para 4-CP (Vaidya y Mahajani, 2004), Pd/Rh para mono-, di-, tri- y pentaclorofenol (Bovkun et al., 2005), Pd/Rh para 2,4-DCP (Pozan y Boz, 2006), Pd/Fe para 2,4-DCP (Wei et al., 2006), Pd/Fe para 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP (Zhou et al., 2010) y Pd/Fe para 2,4-DCP y PCP (Yalfani et al., 2011). Incluso se ha llegado a utilizar Pd/Rh en la HDC de varios clorofenoles para la obtención de ciclohexano en condiciones de alta presión (Bovkun et al., 2005). Por otro lado, los catalizadores bimetálicos con Pd se han utilizado en diversos procesos reductivos (Coq y Figueras, 2001).

En este capítulo se tratará la HDC de 4-CP con catalizadores bimetálicos de Pd/Rh que combinen las ventajas individuales de cada metal, en concreto la alta capacidad de hidrogenación del Rh y la estabilidad de los catalizadores de Pd. Para ello se prepararon catalizadores bimetálicos con Pd y Rh en distintas proporciones, manteniendo un 1% como suma de ambos. Se evaluó su actividad a diferentes temperaturas y su estabilidad.

4.1.2.1 Caracterización de los catalizadores

La Tabla 4.10 recoge los valores de algunas características estructurales de los catalizadores sintetizados. El espaciado basal se redujo tras la impregnación de la arcilla pilareada soporte, obteniéndose valores entre 1,86 y 1,95 nm, los correspondientes a Pd-1 y Rh-1, respectivamente. El área BET disminuye ligeramente al aumentar la proporción de Rh, observándose la misma circunstancia para el área externa que es básicamente la superficie específica en mesoporos.

Tabla 4.10. Caracterización de material de partida y los catalizadores con Pd y Rh.

Catalizadores	Espaciado basal (nm)	Área sup. (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	V. de Microporos (cm ³ /g)	Pd (wt %)	Rh (wt %)
Bentonita	0,98	35	24	0,005	-	-
Al-PILC	2,01	212	69	0,101	-	-
Pd-1	1,86	188	45	0,092	0,97	-
Pd/Rh (0,75-0,25)	1,87	185	43	0,082	0,79	0,22
Pd/Rh (0,5-0,5)	1,90	180	49	0,080	0,48	0,47
Pd/Rh (0,25-0,75)	1,92	173	39	0,080	0,25	0,69
Rh-1	1,95	171	36	0,083	-	0,95

Las imágenes de TEM de estos catalizadores se muestran en la Figura 4.15. Las nanopartículas de Pd en el catalizador Pd-1 presentan tamaños en torno a 10 nm, muy superiores a las de Rh en el catalizador Rh-1, alrededor de 1-2 nm, tal como se ha comentado anteriormente (apartado 4.1). En el catalizador bimetalico Pd/Rh (0,75-0,25) pueden observarse partículas de los dos tamaños.

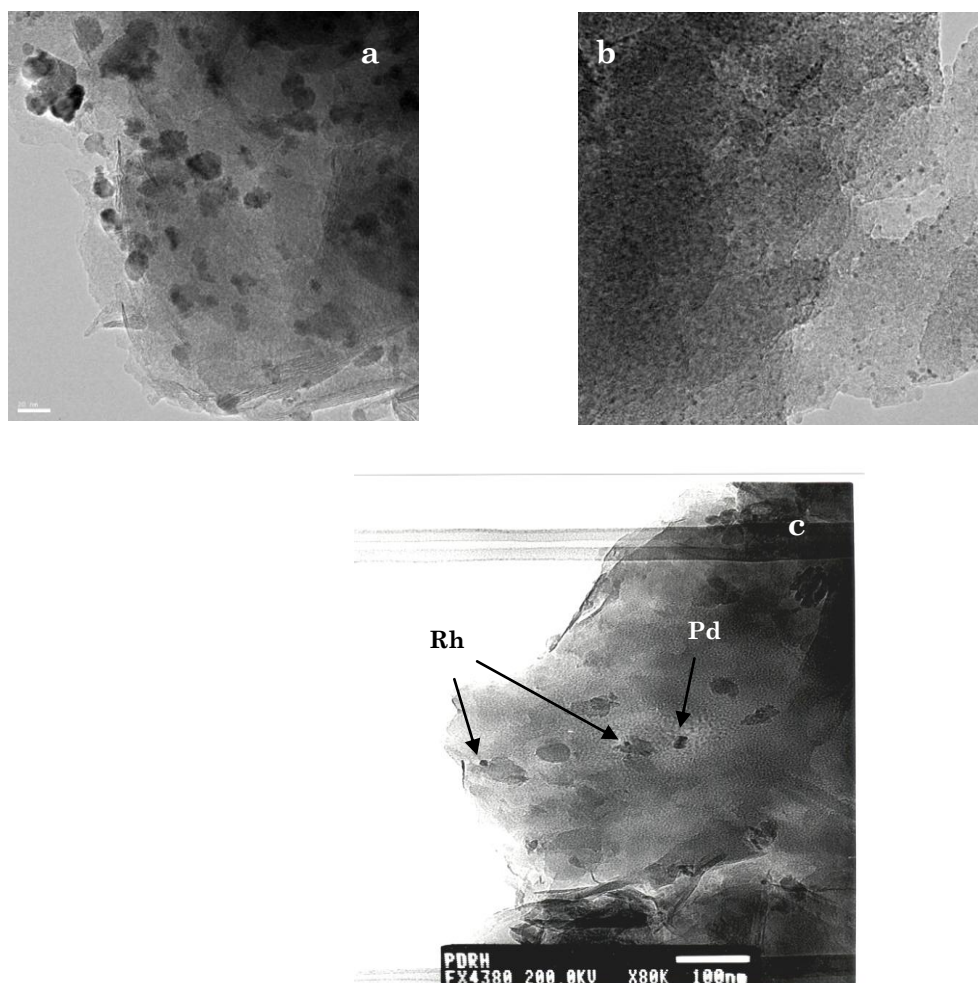


Figura 4.15. Imágenes de TEM de **a)** Pd-1, **b)** Rh-1 y **c)** Pd/Rh (0,75-0,25).

4.1.2.2. HDC de 4-CP

La Figura 4.16 muestra la evolución de los intermedios y productos de la HDC de 4-CP en ensayos en discontinuo con los catalizadores bimetálicos, pretratados a 90 °C en atmósfera de hidrógeno durante 2 horas. A efectos comparativos se incluyen los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos.

Como puede verse, en todos los casos se alcanza una decloración completa antes de la primera hora de reacción, siendo muy similar en este sentido el comportamiento de todos los catalizadores ensayados. El fenol resultante se

hidrogena a ciclohexanona y ciclohexanol, siendo la conversión completa en menos de 2 horas, excepto con el catalizador Pd-1 con el que, además, no se produce ciclohexanol. El Rh favorece la hidrogenación, siendo, de hecho, el catalizador monometálico Rh-1 el único capaz de hidrogenar completamente la ciclohexanona, para dar ciclohexanol como único producto final. Con una proporción inferior al 75% de Rh, en los catalizadores bimetálicos la formación de ciclohexanol es poco significativa y no se observa un máximo en las curvas que representan la evolución de la ciclohexanona.

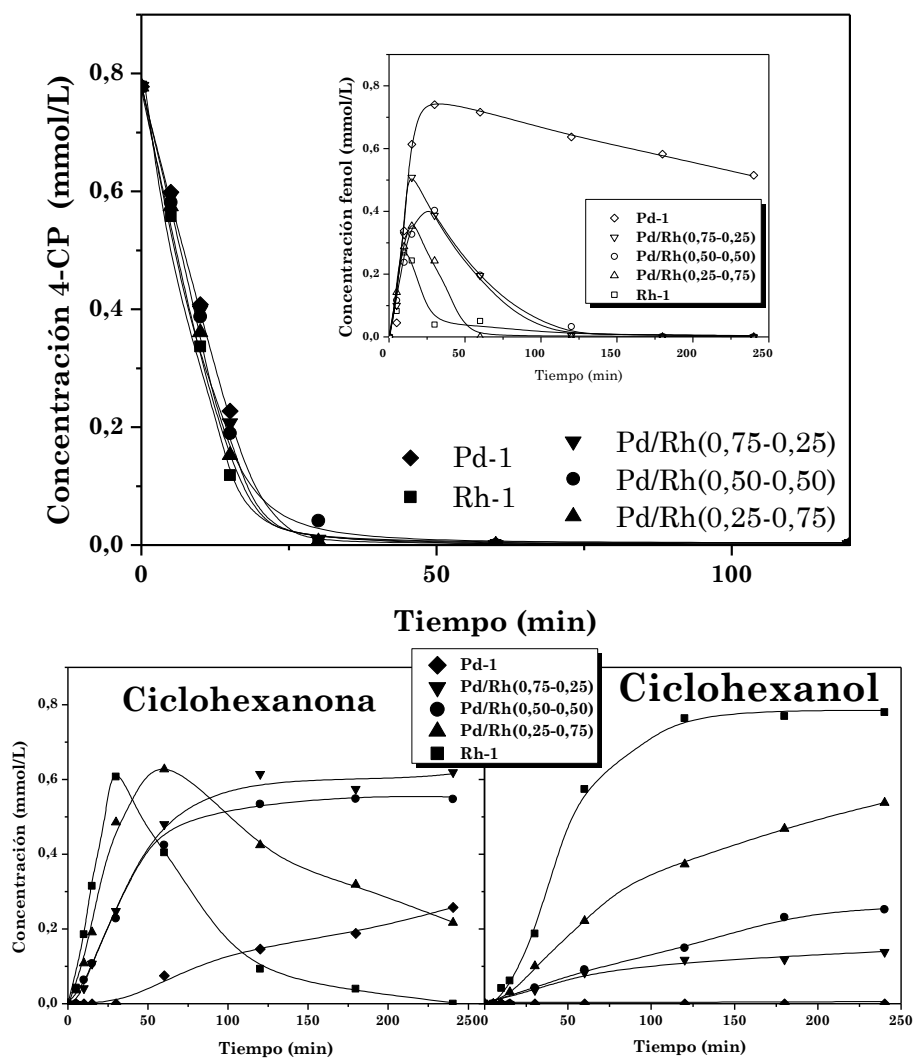


Figura 4.16. HDC de 4-CP con los catalizadores monometálicos y bimetallicos ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[4\text{-CP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

La Tabla 4.11 recoge los valores de velocidad inicial de desaparición de 4-CP que, como puede verse, aumentan con la cantidad de Rh en el catalizador. Se observan valores entre 2,9 y 27,5 mmol/min·g_{metal}. Otros autores han obtenido resultados similares en la eliminación de 4-CP a 20 y 40 °C, 20,6 y 38 mmol/min·g_{Rh}, respectivamente, con catalizadores de Rh/Al₂O₃ (0,5% en peso) y de 16 y 23,75 mmol/min·g_{Pd} a 20 y 40 °C, respectivamente, con Pd/Al₂O₃ (0,5% en peso) (Diaz et al., 2008).

Tabla 4.11. Velocidades iniciales de desaparición de 4-CP (condiciones de la Figura 4.16).

Catalizador	k (min ⁻¹)	r ²	Velocidad inicial (mmol min ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)
Pd-1	3,7 · 10 ⁻²	0,99	2,97
Pd/Rh(0,75-0,25)	3,8 · 10 ⁻²	0,98	2,93
Pd/Rh(0,5-0,5)	3,9 · 10 ⁻²	0,99	3,20
Pd/Rh(0,25-0,75)	16,9 · 10 ⁻²	0,98	14,00
Rh-1	33,6 · 10 ⁻²	0,98	27,53

La Figura 4.17 muestra la evolución de los productos de la HDC de 4-CP con el catalizador bimetálico Pd/Rh (0,75-0,25) a distintas temperaturas. Se observa un aumento significativo de la velocidad de desaparición de 4-CP con la temperatura en el intervalo estudiado (25-50 °C). La evolución de fenol resulta similar pero la hidrogenación de ciclohexanona a ciclohexanol se ve sensiblemente favorecida al aumentar la temperatura.

La energía de activación aparente, calculada aplicando la ecuación de Arrhenius a los valores de la constante cinética de primer orden para la desaparición de 4-CP a las tres temperaturas de reacción ensayadas, arrojó un valor de 34 kJ/mol, menor que el obtenido para el catalizador monometálico Pd-1 (42 kJ/mol) pero mayor que el correspondiente a Rh-1 (25,4 kJ/mol) (Molina et al., 2010b).

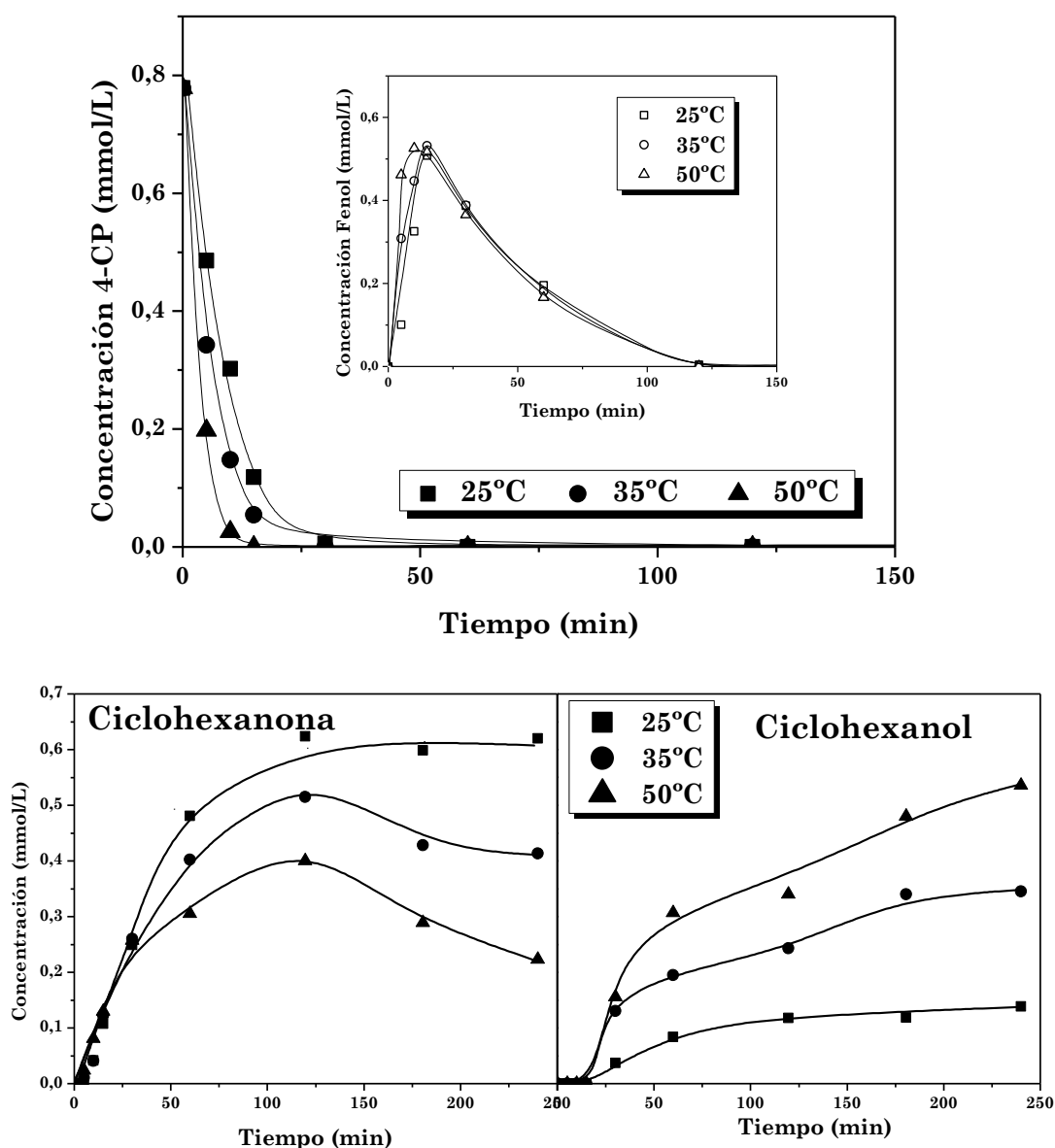


Figura 4.17. Efecto de la temperatura en la HDC de 4-CP con Pd/Rh (0,75-0,25) (resto de condiciones como en la Figura 4.16).

Se ha evaluado la estabilidad del catalizador Pd/Rh (0,75-0,25) en 5 ensayos sucesivos, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.18. Tras cada experimento, el catalizador se separó por sedimentación, y después de lavado con agua desionizada y secado a 110 °C durante 14 horas, se redujo nuevamente a 90 °C en atmósfera de H₂ antes del siguiente ensayo. Como puede verse, la velocidad de desaparición de 4-CP permanece prácticamente invariable aunque se aprecia un aumento de la producción de ciclohexanona

y ciclohexanol en los sucesivos ensayos, hecho que puede deberse a una progresiva reducción del catalizador.

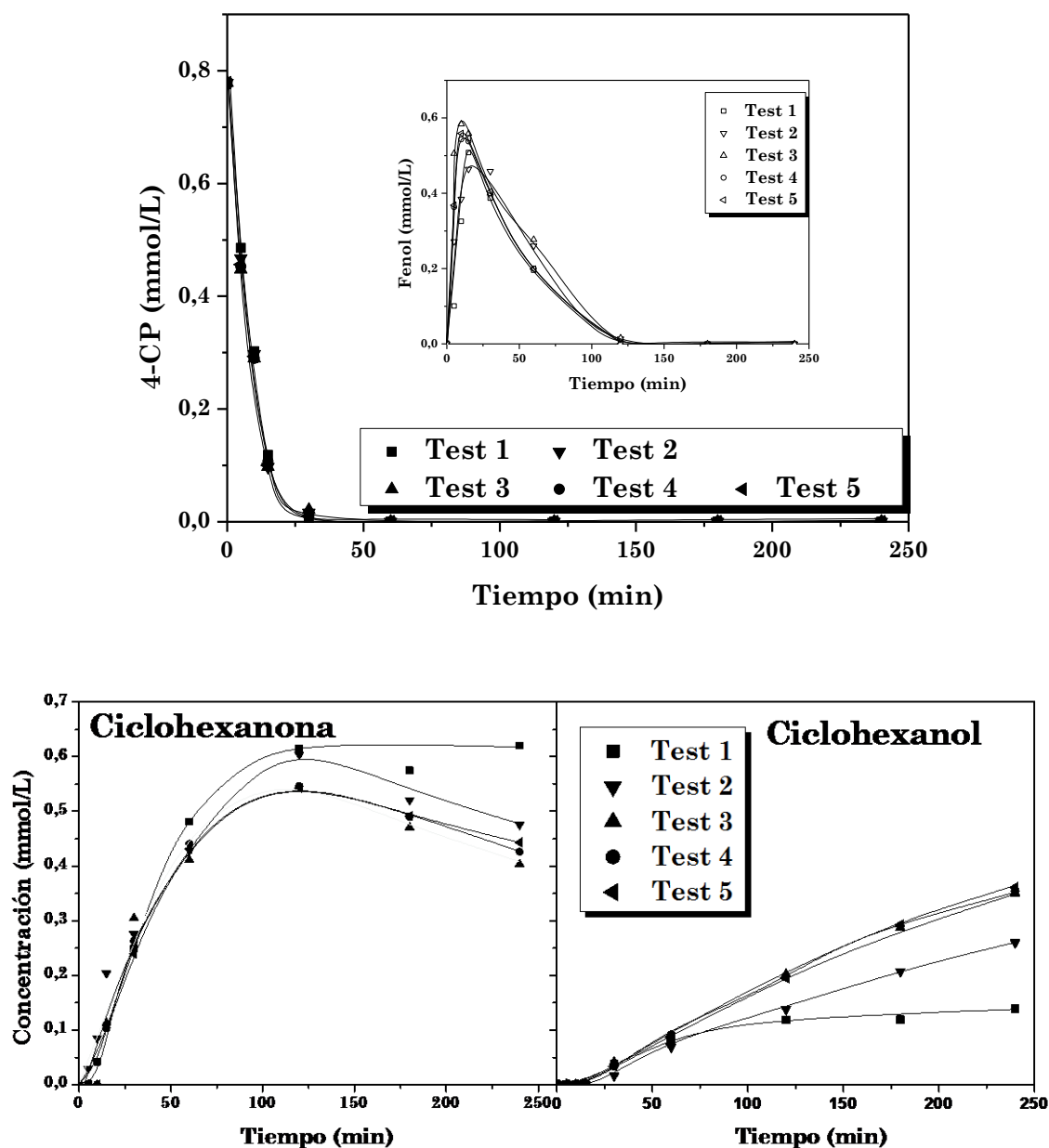


Figura 4.18. Test de estabilidad del catalizador Pd/Rh (0,75-0,25) (resto de condiciones como en la Figura 4.16).

Como se ha descrito anteriormente en el apartado 4.1, el catalizador Rh-1 sufrió una pérdida de actividad tras 4 ensayos sucesivos. Esta pérdida de

actividad se relacionó con daños estructurales en la arcilla y con la acumulación de cloruros en la superficie de la fase activa. Por lo tanto, el catalizador bimetálico Pd/Rh (0,75-0,25) ha demostrado ser más estable que el monometálico Rh-1 (Molina et al., 2010b), lo que permite concluir el efecto beneficioso de la incorporación de Pd en este sentido. Como se ha comentado anteriormente, una mayor conversión a ciclohexanol se traduce en una disminución de la ecotoxicidad (Kaiser y Palabrica, 1991). Se ha evaluado la ecotoxicidad y biodegradabilidad de los efluentes de la HDC de 4-CP con Pd/Rh (0,75-0,25) en términos de EC_{50} y de la relación DBO_5/DQO , respectivamente. Los valores se comparan con los obtenidos con los catalizadores monometálicos. Como puede verse en la Tabla 4.12, el Rh, al favorecer la conversión a ciclohexanol, conduce a efluentes de menor ecotoxicidad (valores de IC_{50} sensiblemente más altos) y más fácilmente biodegradables, aunque cualquiera de los catalizadores ensayados resulta muy efectivo en este sentido, teniendo en cuenta que la relación DBO_5/DQO de la disolución de 4-CP de partida es tan solo de 2,5%. Por otra parte, la biodegradabilidad medida fue elevada comparada con la calculada para la disolución inicial de 4-CP llegando, en todos los casos, a valores superiores al 60%.

Tabla 4.12. Ecotoxicidad y biodegradabilidad de los efluentes tras el tratamiento de HDC de 4-CP con los catalizadores ensayados.

Catalizador	IC_{50}	DBO_5/DQO
Rh-1	90,9	0,87
Pd/Rh (0,75-0,25)	60,0	0,72
Pd-1	13,1	0,60

4.2. Hidrodecloración de otros clorofenoles

En este apartado se estudia la HDC de otros clorofenoles con varios átomos de cloro en su molécula, como 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP), clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios. Se han empleado los catalizadores de Pd y Rh, con los que se obtuvieron los mejores resultados con 4-CP.

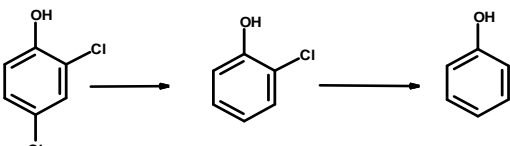
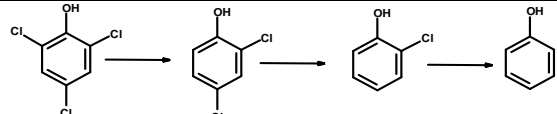
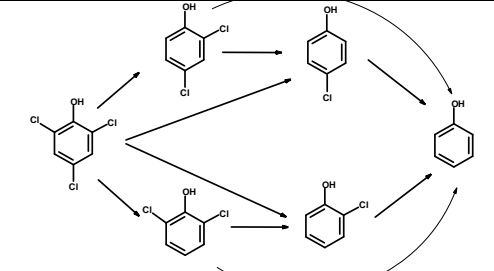
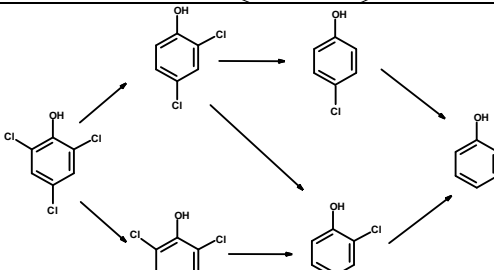
El 2,4-DCP es un derivado clorado del fenol, utilizado como intermedio en la preparación del herbicida 2,4-D, además de ser un producto de fotodescomposición de éste y del biocida Triclosan ([Latch et al., 2005](#)). El 2,4,6-TCP ha sido clasificado en el grupo B2 (probable cancerígeno humano) por la EPA y se emplea como fungicida, herbicida, insecticida, antiséptico y conservante en pegamentos y pinturas.

Se han propuesto diferentes rutas para la HDC de clorofenoles en fase acuosa. Algunos autores defienden que la decloración a fenol puede llevarse a cabo tanto a partir de monoclorofenoles como a partir de policlorofenoles ([Yuan y Keane, 2003a](#), [Wei et al., 2006](#), [Gomez-Quero et al., 2008](#)), mientras que otros sostienen que la eliminación del cloro se lleva a cabo de forma consecutiva ([Zhang et al., 2010](#), [Zhou et al., 2010](#)). La Tabla 4.13 recoge una relación de trabajos en la bibliografía relativos a HDC de 2,4-DCP y 2,4,6-TCP.

Tabla 4.13. Esquemas propuestos para la HDC de 2,4-DCP y 2,4,6-TCP en fase acuosa.

Compuesto	Cat.	Ruta propuesta	Ref.
2,4-DCP	Pd-Al ₂ O ₃		(Gomez-Quero et al., 2008)
	Pd-Al ₂ O ₃		(Diaz et al., 2011a)
	Pd-SiO ₂ Pd-Al ₂ O ₃ Pd/Tl-Al ₂ O ₃		(Yuan y Keane, 2003b) (Keane, 2005) (Wei et al., 2006) (Witońska et al., 2010) (Królak et al., 2011) (Xu et al., 2013)
	Pd/Fe-Fe ₃ O ₄		(Zhang et al., 2010) (Ma et al., 2010) (Zhou et al., 2010) (Munoz et al., 2013)

Tabla 4.13 (continuación).

2,4-DCP	Pd/C		(Yuan y Keane, 2007) (Zhou et al., 2012)
2,4,6-TCP	Pd-Al ₂ O ₃		(Munoz et al., 2013)
	Ni/Fe		(Ko et al., 2007)
	Pd/Fe		(Zhou et al., 2010)

En la Figura 4.19 se muestran los resultados obtenidos en la HDC de 2,4-DCP con los catalizadores Pd-1 y Rh-1. Con ambos se consiguió conversión completa de 2,4-DCP, aunque en un tiempo sensiblemente más bajo con el catalizador de Pd. Se identificó 2-CP como intermedio, siendo fenol y ciclohexanona los productos finales con Pd-1, a los que se une el ciclohexanol en el caso de Rh-1. No se detectó la formación de 4-CP, coincidiendo esta observación con otros trabajos en los que sólo se constató la presencia de 2-CP, con Pd/Al₂O₃, a partir de 2,6-DCP (Roy et al., 2004) y a partir de 2,4-DCP (Yuan y Keane, 2004b). Esto se debe a que en fase acuosa está favorecida la eliminación del cloro en la posición *para*- (Ma et al., 2010). El balance de cloro se cerró cerca del 99% y el pH al final del experimento con ambos catalizadores fue de 3,9, inferior al inicial (6,4). Cabe destacar, por su

importancia en relación con la evolución de la toxicidad, que con ambos catalizadores se consiguió una completa desaparición de especies organocloradas, requiriéndose para ello un menor tiempo con el catalizador de Pd.

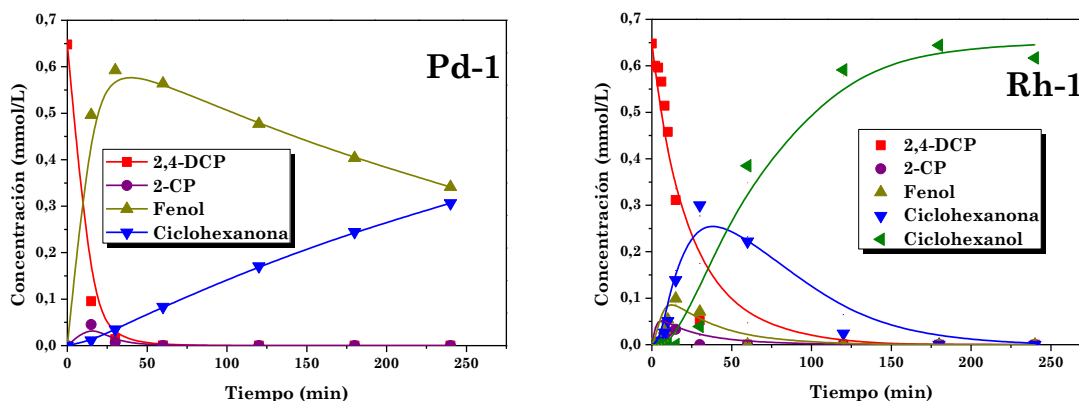
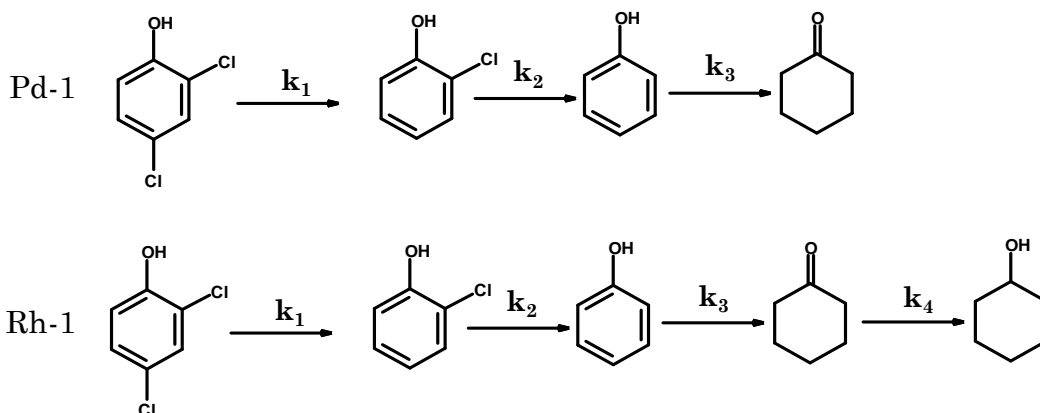


Figura 4.19. HDC de 2,4-DCP. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales, las curvas con el ajuste del modelo cinético ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[2,4\text{-DCP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Con los intermedios y productos de reacción identificados se proponen los esquemas de reacción siguientes:



Los distintos pasos de dichos esquemas se pueden describir, en principio, mediante ecuaciones cinéticas de primer orden, con lo que se obtienen las siguientes relaciones:

$$R_{2,4-DCP} = \frac{dC_{2,4-DCP}}{dt} = -r_1 = -k_1 \cdot C_{2,4-DCP} \quad [4.2.1]$$

$$R_{2-CP} = \frac{dC_{2-CP}}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_{2,4-DCP} - k_2 \cdot C_{2-CP} \quad [4.2.2]$$

$$R_{Fenol} = \frac{dC_{Fenol}}{dt} = r_2 - r_3 = k_2 \cdot C_{2-CP} - k_3 \cdot C_{Fenol} \quad [4.2.3]$$

$$R_{C-ona} = \frac{dC_{C-ona}}{dt} = r_3 = k_3 \cdot C_{Fenol} \quad [4.2.4]$$

$$R_{C-ona} = \frac{dC_{C-ona}}{dt} = r_3 - r_4 = k_3 \cdot C_{Fenol} - k_4 \cdot C_{C-ona} \quad [4.2.5]$$

$$R_{C-ol} = \frac{dC_{C-ol}}{dt} = r_4 = k_4 \cdot C_{C-ona} \quad [4.2.6]$$

El ajuste de los resultados experimentales a las ecuaciones propuestas se realizó mediante el mismo método empleado en el apartado 4.1 para la HDC de 4-CP. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas se recogen en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Valores de las constantes cinéticas para los esquemas de reacción propuestos.

	Constante cinética	valor (min ⁻¹)	r ²		Constante cinética	valor (min ⁻¹)	r ²
Pd	k ₁	0,116 ± 0,004	0,99	Rh	k ₁	0,037 ± 0,002	0,99
	k ₂	0,389 ± 0,046			k ₂	0,428 ± 0,106	
	k ₃	0,003 ± 5 · 10 ⁻⁵			k ₃	0,182 ± 0,032	
					k ₄	0,032 ± 0,003	

Dichos valores confirman la mayor velocidad de la etapa de decloración de 2,4-DCP a 2-CP con el catalizador de Pd. Por otra parte, la constante cinética k₂ es la que muestra un valor más alto con ambos catalizadores, indicando que la decloración de 2-CP es la etapa más rápida del proceso. Por su parte, el catalizador de Rh resulta más activo en la hidrogenación de fenol (valor de k₃ dos órdenes de magnitud superior).

La Figura 4.20 recoge los resultados obtenidos con 2,4,6-TCP. Se consiguió también en este caso una desaparición completa de especies organocloradas, plenamente confirmada, ya que el balance de cloro se cerró al 100%.

El catalizador Pd-1 da lugar a fenol y ciclohexanona como productos finales, coincidiendo en esto con resultados de la bibliografía con catalizadores de Pd/C (Xia et al., 2009b) o nanopartículas de Pd/Fe (Zhou et al., 2010). Se identificaron como intermedios de reacción 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2-CP y fenol no observándose, de nuevo, la formación de 4-CP. Ambos diclorofenoles son declorados hasta 2-CP debido al impedimento estérico. Con el catalizador Rh-1 se consigue la hidrogenación del anillo aromático, llegando a ciclohexanol como producto final.

El balance de carbono se cerró con 93% y 90% con Pd-1 y Rh-1, respectivamente. El pH del medio bajó hasta 3,7 en los efluentes finales.

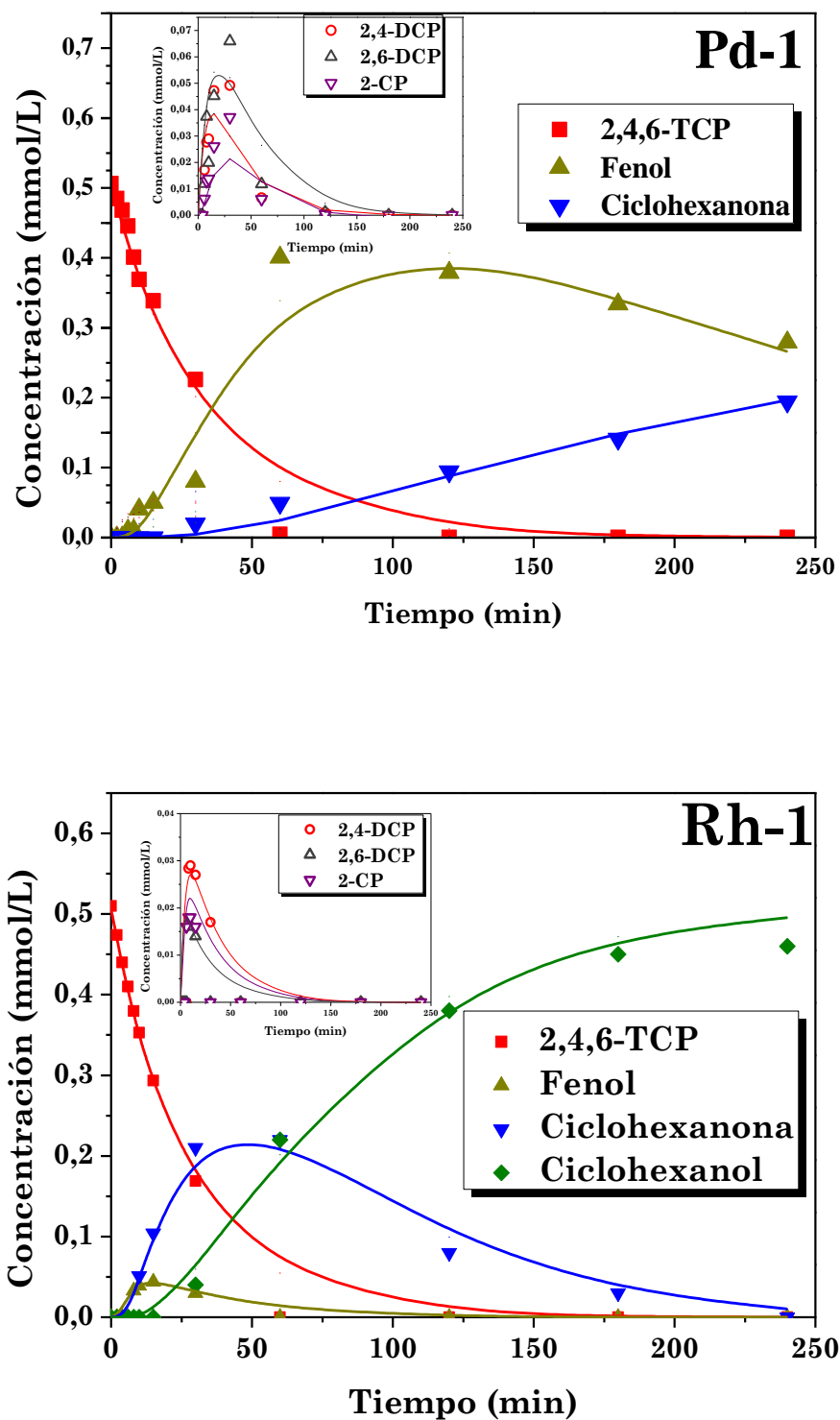
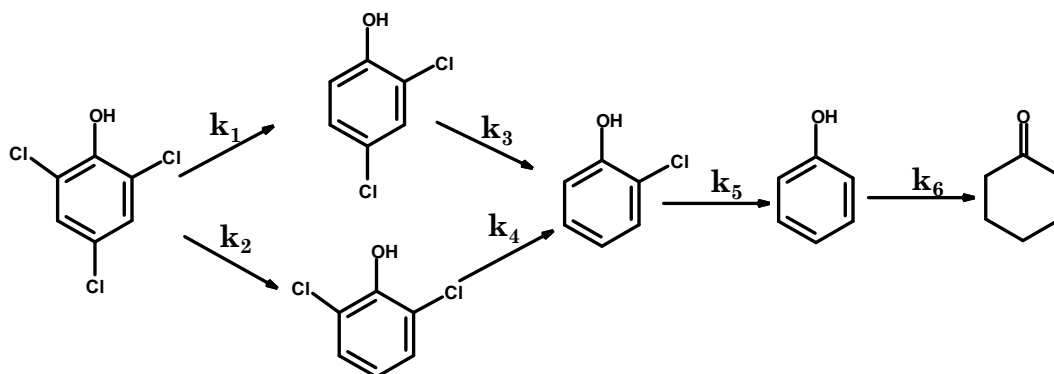


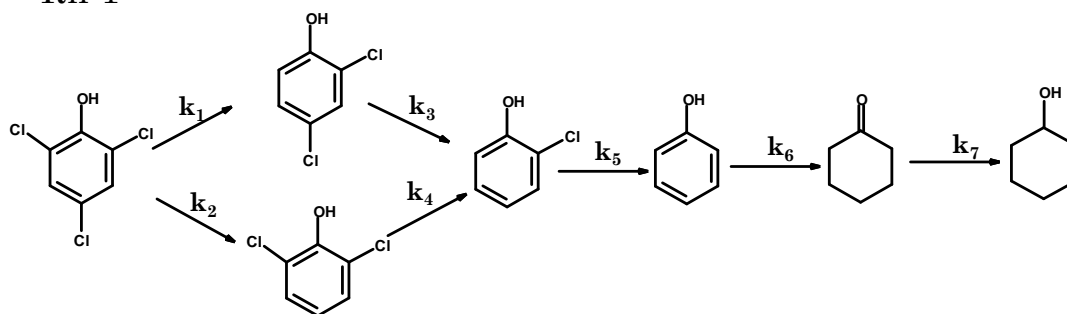
Figura 4.20. HDC de 2,4,6-TCP con Pd-1 y Rh-1. Los puntos se corresponden con los datos experimentales y las curvas con el ajuste del modelo cinético ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[2,4,6\text{-TCP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Tras identificar los intermedios y productos de reacción se proponen los esquemas de reacción siguientes:

Pd-1



Rh-1



Las reacciones incluidas en estos modelos pueden describirse mediante las siguientes ecuaciones cinéticas de primer orden:

$$R_{2,4,6-TCP} = \frac{dC_{2,4,6-TCP}}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_1 \cdot C_{2,4,6-TCP} - k_2 \cdot C_{2,4,6-TCP} \quad [4.2.7]$$

$$R_{2,4-DCP} = \frac{dC_{2,4-DCP}}{dt} = r_1 - r_3 = k_1 \cdot C_{2,4,6-TCP} - k_3 \cdot C_{2,4-DCP} \quad [4.2.8]$$

$$R_{2,6-DCP} = \frac{dC_{2,6-DCP}}{dt} = r_2 - r_4 = k_2 \cdot C_{2,4,6-TCP} - k_4 \cdot C_{2,6-DCP} \quad [4.2.9]$$

$$R_{2-CP} = \frac{dC_{2-CP}}{dt} = r_3 + r_4 - r_5 = k_3 \cdot C_{2,4-dcp} + k_4 \cdot C_{2,6-DCP} - k_5 \cdot C_{2-CP} \quad [4.2.10]$$

$$R_{Fenol} = \frac{dC_{Fenol}}{dt} = r_5 - r_6 = k_5 \cdot C_{2-CP} - k_6 \cdot C_{Fenol} \quad [4.2.11]$$

$$R_{C-ona} = \frac{dC_{C-ona}}{dt} = r_6 - r_7 = k_6 \cdot C_{Fenol} - k_7 \cdot C_{C-ona} \quad [4.2.12]$$

$$R_{C-ol} = \frac{dC_{C-ol}}{dt} = r_7 = k_7 \cdot C_{C-ona} \quad [4.2.13]$$

Tras el ajuste de los resultados experimentales a las ecuaciones propuestas se obtienen los valores de las constantes cinéticas recogidos en la Tabla 4.15.

Estos valores muestran una velocidad de decloración similar de 2,4,6-TCP hacia ambos diclorofenoles con los dos catalizadores (k_1 y k_2), obteniéndose valores superiores para las constantes k_3 y k_4 con el catalizador de Rh. La velocidad de decloración a 2-CP está favorecida con Rh-1, a partir de 2,6-DCP (k_4) y a partir de 2,4-DCP con Pd-1 (k_3). Las velocidades de decloración de 2-CP a fenol (k_5) y su posterior hidrogenación a ciclohexanona (k_6) son mayores con el catalizador Rh-1.

Tabla 4.15. Valores de las constantes cinéticas para los esquemas de reacción propuestos.

Catalizador	Constante cinética	Valor (min ⁻¹)	r ²
Pd-1	k ₁	0,015 ± 0,001	0,989
	k ₂	0,014 ± 0,001	
	k ₃	0,122 ± 0,026	
	k ₄	0,073 ± 0,011	
	k ₅	0,392 ± 0,186	
	k ₆	0,026 ± 2 · 10 ⁻⁴	
Rh-1	k ₁	0,015 ± 0,007	0,994
	k ₂	0,022 ± 0,007	
	k ₃	0,183 ± 0,117	
	k ₄	0,509 ± 0,214	
	k ₅	0,599 ± 0,146	
	k ₆	0,273 ± 0,042	
	k ₇	0,020 ± 8 · 10 ⁻⁴	

Se observa que los valores de las constantes cinéticas de la etapa de dechloración son inferiores cuanto mayor es el número de átomos de cloro de la molécula de partida, siendo esta etapa la limitante del proceso con ambos catalizadores. Otros autores han descrito la menor actividad en la HDC de triclorofenol en comparación con mono y diclorofenoles, así como la formación de 4-CP (Choi et al., 2008, Xia et al., 2009b, Choi y Kim, 2009).

4.3. Hidrodecloración de clorocresoles y pesticidas

En este apartado se estudia la HDC de dos compuestos clorados, *p*-cloro-*m*-cresol (PCMC) y *p*-cloro-*o*-cresol (PCOC), utilizados en la síntesis de pesticidas clorados. Se ha realizado un estudio cinético con los catalizadores Pd-1 y Rh-1, comparándose con los resultados obtenidos en la HDC de 4-CP para determinar el efecto de la posición que ocupan los grupos metilo sobre las etapas de decloración e hidrogenación.

También se trata la HDC de dos herbicidas clorados genéricos (2,4-D y MCPA), ampliamente utilizados en todo el mundo, como se ha señalado en la Introducción. En concreto, el 2,4-D se sintetiza a partir del 2,4-DCP, cuyo tratamiento mediante HDC ha sido descrito en el apartado anterior, mientras que el MCPA se obtiene a partir del PCOC, cuya HDC se describe a continuación.

En la Figura 4.21 se muestran los resultados obtenidos en la HDC de ambos clorocresoles con Pd-1 y Rh-1, comparándolos con los ya descritos para 4-CP. Con ambos catalizadores se consiguió una conversión completa de los compuestos clorados tras 2 horas de reacción. Como se ha podido ver en el apartado anterior, ambos catalizadores presentan diferente actividad, siendo superior la obtenida para el de Rh, tanto en la etapa de decloración como en la hidrogenación del anillo aromático, al igual que en la HDC de 4-CP (apartado 4.1).

El esquema de reacción propuesto para PCMC y PCOC incluye la decloración a los respectivos cresoles, seguida de la hidrogenación a metil-ciclohexanona como producto final con Pd-1. La producción en paralelo de los dos isómeros de metil-ciclohexanol por hidrogenación de metil-ciclohexanona sólo se consigue con el catalizador de Rh. Los trabajos acerca de la HDC de PCMC o PCOC en fase acuosa son escasos, aunque

recientemente se ha descrito la obtención de *m*-cresol y 3-metil-ciclohexanona en la HDC de PCMC (5 % Ru/TiO₂) (Vaidya y Dussa, 2012).

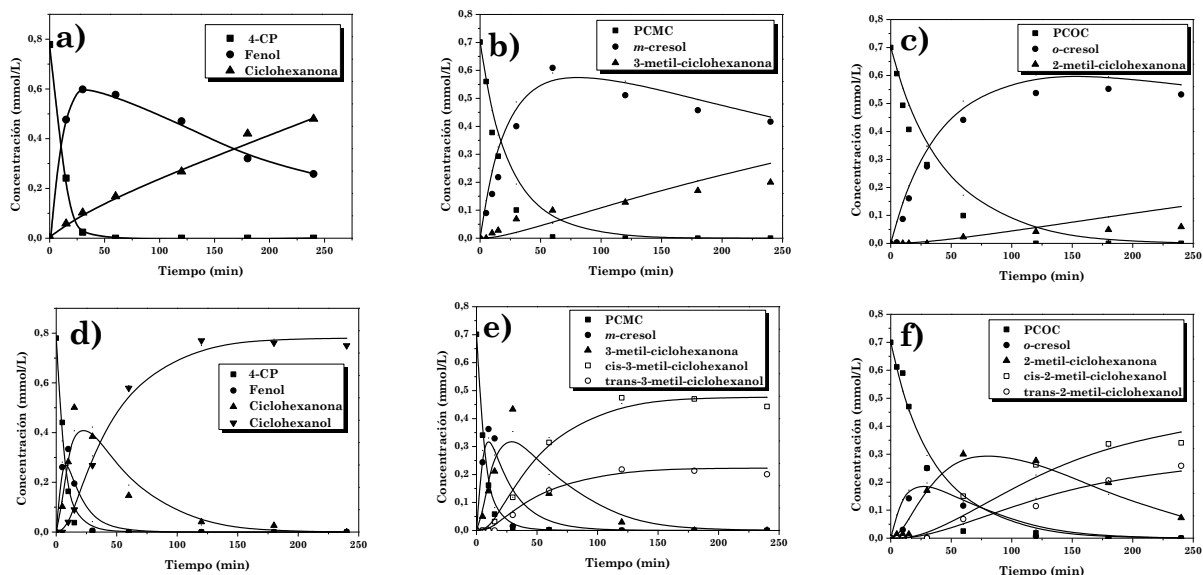
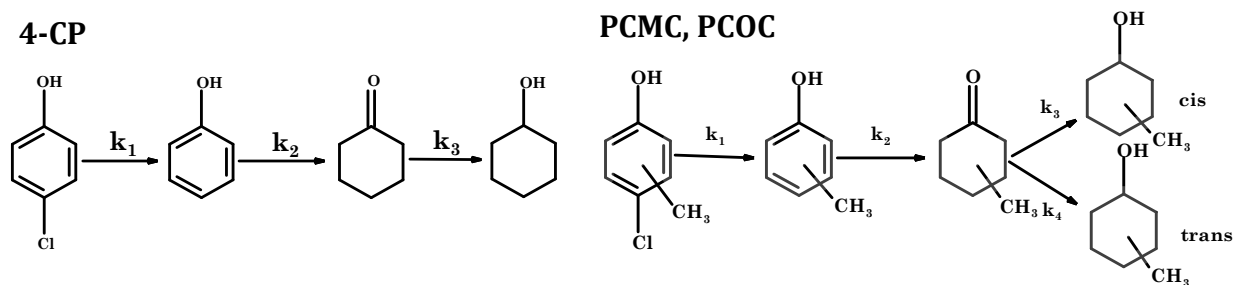


Figura 4.21. HDC de PCMC y PCOC con los catalizadores Pd-1 (a, b, c) y Rh-1 (d, e, f). Los puntos se corresponden con los datos experimentales, las curvas con el ajuste del modelo cinético ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{cloro(m)fenol}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Una vez identificados los intermedios y productos, se proponen los siguientes esquemas de reacción:



4 Resultados de los experimentos de hidrotratamiento. Discusión

Las reacciones implicadas en estos esquemas se describen mediante ecuaciones cinéticas de primer orden, dando lugar a las siguientes relaciones:

$$R_{clorocresol} = \frac{dC_{clorocresol}}{dt} = -r_1 = -k_1 C_{clorocresol} \quad [4.3.1]$$

$$R_{cresol} = \frac{dC_{cresol}}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_{clorocresol} - k_2 C_{cresol} \quad [4.3.2]$$

$$R_{metil-ciclohexanol} = \frac{dC_{metil-ciclohexanol}}{dt} = r_2 = k_2 C_{cresol} \quad [4.3.3]$$

$$R_{clorocresol} = \frac{dC_{clorocresol}}{dt} = -r_1 = -k_1 C_{clorocresol} \quad [4.3.4]$$

$$R_{cresol} = \frac{dC_{cresol}}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_{clorocresol} - k_2 C_{cresol} \quad [4.3.5]$$

$$R_{metil-ciclohexanol} = \frac{dC_{metil-ciclohexanol}}{dt} = r_2 - r_3 - r_4 = k_2 C_{cresol} - k_3 C_{metil-ciclohexanol} - k_4 C_{metil-ciclohexanol} \quad [4.3.6]$$

$$R_{cis-metil-ciclohexanol} = \frac{dC_{cis-metil-ciclohexanol}}{dt} = r_3 = k_3 C_{metil-ciclohexanol} \quad [4.3.7]$$

$$R_{trans-metil-ciclohexanol} = \frac{dC_{trans-metil-ciclohexanol}}{dt} = r_4 = k_4 C_{metil-ciclohexanol} \quad [4.3.8]$$

Para el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones propuestas se ha empleado el mismo método utilizado en los estudios cinéticos de los apartados 4.1. y 4.2. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas se recogen en la Tabla 4.16. Se incluyen, para comparación, los obtenidos para 4-CP, ya expuestos en el apartado 4.1.

Tabla 4.16. Valores de las constantes cinéticas para la HDC de los clorocresoles ensayados.

4-CP				PCMC			PCOC		
	Cte	k(min ⁻¹)	r ²	Cte	k (min ⁻¹)	r ²	Cte	k (min ⁻¹)	r ²
Pd-1	k ₁	0,075 ± 0,005	0,991	k ₁	0,043±0,004	0,982	k ₁	0,023±0,002	0,977
	k ₂	0,004±2 ·10 ⁻⁴		k ₂	0,002±2 ·10 ⁻⁴		k ₂	0,001±2 ·10 ⁻⁴	
Rh-1	k ₁	0,151±0,009	0,992	k ₁	0,143±0,009	0,986	k ₁	0,029±0,002	0,976
	k ₂	0,144±0,011		k ₂	0,081±0,006		k ₂	0,046±0,006	
	k ₃	0,031±0,001		k ₃	0,021±0,001		k ₃	0,008±7 ·10 ⁻⁴	
	-	-		k ₄	0,010±0,001		k ₄	0,005±6 ·10 ⁻⁴	

Los valores de las constantes cinéticas correspondientes a las etapas de decoloración y posterior hidrogenación del fenol o cresol, disminuyen con ambos catalizadores según el orden 4-CP>PCMC>PCOC, lo que puede explicarse por la presencia y posición del grupo metilo en el anillo aromático. Dicho grupo aumenta la densidad electrónica del anillo aromático debido al efecto inductivo, el cual ha sido también observado en la hidrogenación de cresoles (100 °C), cuya reactividad sigue el orden: *p*-cresol<*o*-cresol<*m*-cresol<fenol (Samchenko y Pavlenko, 1982). Por su parte, se ha probado que la HDC de 4-CP es más rápida que la de PCMC bajo condiciones alcalinas en fase acuosa, con Ru-Pd/Ti (Vaidya y Mahajani, 2004). Los valores de las constantes cinéticas indican que la etapa controlante con Pd-1 es la

hidrogenación de fenol y cresol en la HDC de 4-CP y de los clorocresoles, respectivamente, mientras que para Rh-1 lo es la hidrogenación de metilciclohexanona.

Se calcularon los valores de velocidad inicial de desaparición y TOF para ambos clorocresoles, empleando los valores de dispersión obtenidos por quimisorción de CO para los catalizadores de Pd y Rh (apartado 4.1). La Tabla 4.17 recoge los resultados obtenidos. Como puede verse, los valores más altos corresponden al PCMC con ambos catalizadores. La velocidad inicial de desaparición de dicho compuesto es sensiblemente mayor con el catalizador de Rh, pero la mayor dispersión metálica del mismo se traduce en valores de TOF más próximos entre los dos catalizadores. En el caso del PCOC, se observan velocidades iniciales muy similares, situándose el TOF de Pd-1 en más del doble que el de Rh-1.

Tabla 4.17. Valores de velocidad inicial y TOF en la HDC de PCMC y PCOC con los catalizadores Pd-1 y Rh-1.

Compuesto	Catalizador	Velocidad inicial (mmol/min · g _{metal})	TOF (s ⁻¹)
PCMC	Pd-1	3,01	0,064
	Rh-1	10,02	0,078
PCOC	Pd-1	1,61	0,034
	Rh-1	2,03	0,015

- HDC de los herbicidas clorados 2,4-D y MCPA con el catalizador Rh-1.

La bibliografía relativa al empleo de métodos reductivos para la transformación de 2,4-D han sido llevados a cabo mediante electrodos, habiéndose obteniendo, principalmente, ácido fenoxiacético o algún intermedio clorado, como los ácidos *o*-clorofenoxiacético o *p*-

clorofenoxiacético, por decloración de este herbicida (Casella y Contursi, 2007, Zhou et al., 2011, Zhu et al., 2012). En el tratamiento de HDC llevado a cabo en este trabajo no sólo se logró la decloración total de la molécula sino una mayor extensión en la hidrogenación de los productos. La Figura 4.22 muestra la evolución de la concentración de 2,4-D y de los productos de reacción. Como puede verse, el 2,4-D se convierte completamente al cabo de dos horas, generando ácido clorofenoxiacético (no cuantificado) y ácido fenoxiacético, que es hidrogenado y desaparece del medio de reacción. La decloración alcanzada fue prácticamente completa, a tenor de la concentración de cloruro medida en el líquido final (0,9 mmol/L). Se pudieron identificar y cuantificar varios productos de reacción como ciclohexanona y ciclohexanol, en bajas concentraciones. Por otro lado se identificó ácido acético, compuesto que aparece en más de 0,4 mmol/L, por lo que gran parte del carbono restante ha de hallarse en productos de la hidrogenación del anillo aromático no cuantificados. Con objeto de identificar dichos productos de reacción se llevaron a cabo análisis por CG/MS, pudiéndose constatar únicamente la presencia de ciclohexeno. La proporción de carbono justificado a partir de los compuestos cuantificados fue del 32% al final del experimento.

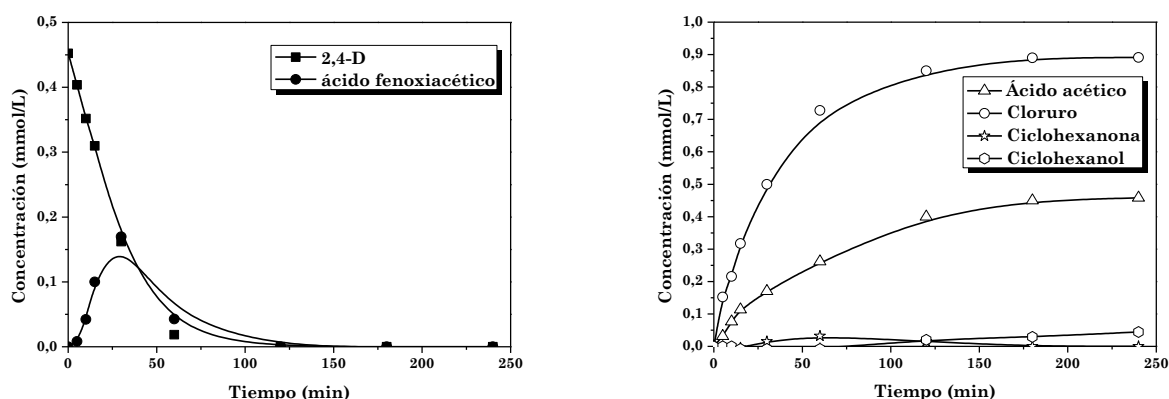


Figura 4.22. HDC de 2,4-D con el catalizador Rh-1 ($[2,4-D]_0=100$ mg/L, resto de condiciones como en la Figura 4.21).

Como puede verse en la Figura 4.23, la HDC de MCPA condujo a su completa decloración, siendo completamente convertido al cabo de dos horas.

Al igual que para el 2,4-D, pudo detectarse el intermedio de clorado (ácido m-fenoxiacético), que también fue hidrogenado a ácido acético, 2-metil-ciclohexanona y 2-metil-ciclohexanol. Se constató la presencia de metil-ciclohexeno mediante CG/MS. La proporción de carbono justificado en el líquido final a partir de los compuestos que pudieron ser cuantificados fue del 45%.

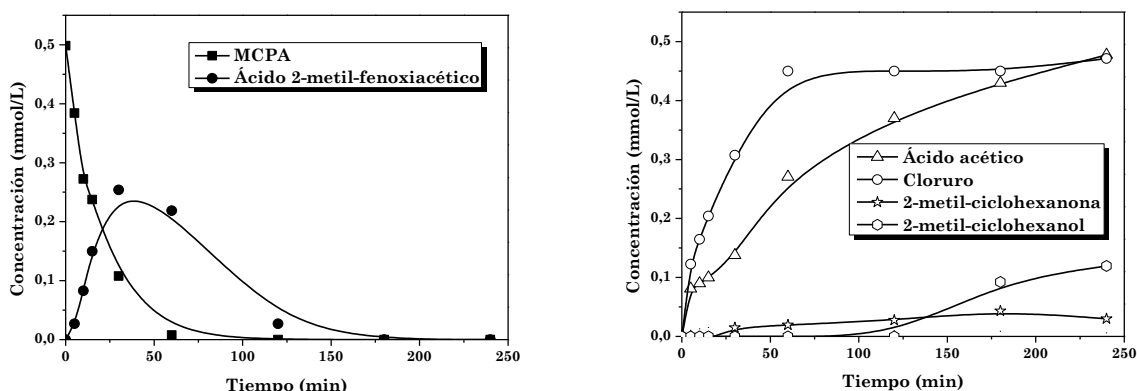


Figura 4.23. HDC de MCPA con el catalizador Rh-1 ($[MCPA]_0=100$ mg/L, resto de condiciones como en la Figura 4.21).

La presencia, en ambos casos, de intermedios oxigenados, como ciclohexanona y ciclohexanol, e hidrocarbonados, como ciclohexeno, permite afirmar que la hidrogenación del grupo éster tiene lugar tanto en su unión con el ácido como con la parte aromática. Los valores de IC_{50} obtenidos para los efluentes de HDC de 2,4-D y MCPA fueron de 99% y 95%, respectivamente. Estos bajos valores de ecotoxicidad se deben a la formación de productos de hidrogenación poco ecotóxicos, como ácido acético, ciclohexanol o 2-metil-ciclohexanol.

- HDC de los herbicidas clorados 2,4-D y MCPA con el catalizador Pd-1.

En la Figura 4.24 se representa la evolución de la concentración de 2,4-D y de los productos de HDC con el catalizador Pd-1. La concentración de 2,4-D disminuye rápidamente durante los primeros 15 minutos de reacción y a partir de ahí la decloración de este compuesto resulta más lenta, alcanzándose un valor final de conversión algo inferior al 90%. El mismo efecto se observó en la formación del ácido fenoxiacético, cuya concentración permanece prácticamente constante tras la primera hora de reacción. Los otros productos detectados, 2,4-DCP, 2-CP y fenol, se forman en los primeros 30 minutos y sus concentraciones permanecen prácticamente estables a partir de entonces. Este hecho puede estar relacionado con un envenenamiento de la fase activa. El grado de decloración al final del experimento alcanzó un 73%, con una proporción de cloro justificado del 95%, mientras que el balance de carbono se cerró en un 90%.

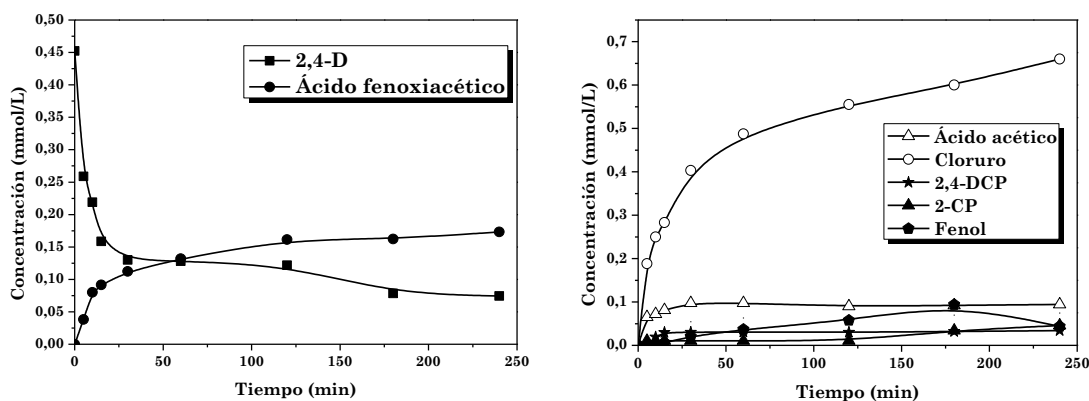


Figura 4.24. HDC de 2,4-D con el catalizador Pd-1 ($[2,4-D]_0=100$ mg/L resto de condiciones como en la Figura 4.21).

La HDC de MCPA con el catalizador Pd-1 dio lugar a resultados similares a los obtenidos en la de 2,4-D, no alcanzándose conversión completa, como puede verse en la Figura 4.25. Al cabo de 2 h de reacción no se observa transformación ulterior de MCPA y se estabiliza la concentración de ácido fenoxiacético. Se detectó la formación también de PCOC, *o*-cresol y ácido

acético, cuyas concentraciones se estabilizan al cabo de una hora. La decoloración alcanzada al final del experimento fue de 74%, con una proporción de cloro justificada del 90%. El balance de carbono se cerró en un 52%.

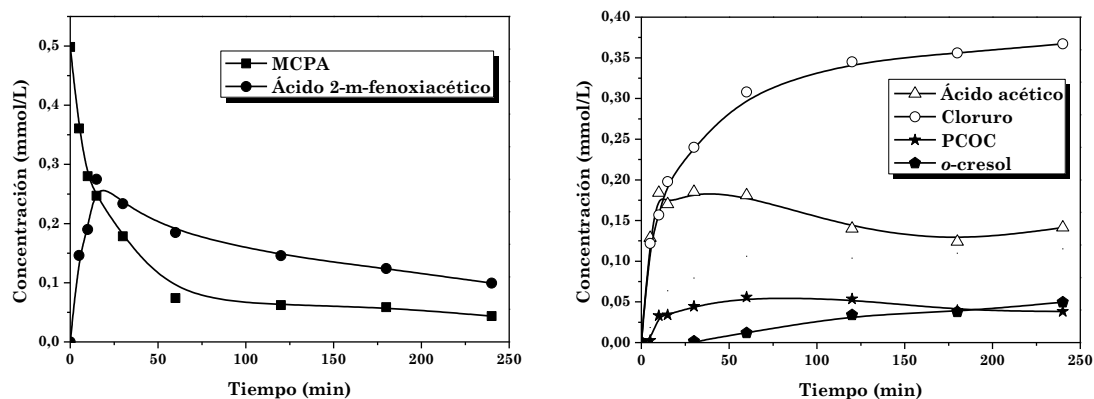


Figura 4.25. HDC de MCPA con el catalizador Pd-1 ($[MCPA]_0=100$ mg/L, resto de condiciones como en la Figura 4.21).

En la Figura 4.26 se muestran las rutas de reacción propuestas a partir de las especies identificadas. Como puede verse, el catalizador Rh-1 conduce a productos más hidrogenados que Pd-1, el cual da lugar, como producto final, a fenol u *o*-cresol.

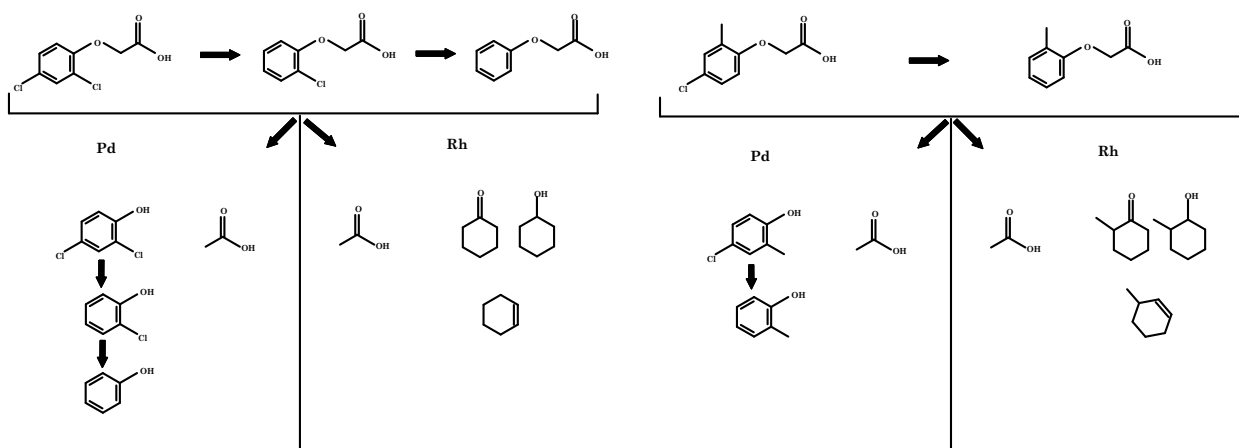


Figura 4.26. Esquemas de reacción para la HDC de 2,4-D y MCPA con los catalizadores Pd-1 y Rh-1.

En la Tabla 4.18 se recogen los valores de velocidad inicial y de TOF. La actividad catalítica es mayor en la HDC de 2,4-D que en la del MCPA y con el catalizador de Pd que con el de Rh, en lo que TOF se refiere, aunque no así en cuanto a velocidad inicial, dada la mayor dispersión del catalizador de Rh, antes indicada. Con dicho catalizador se consigue decoloración completa, lo que no sucede con el de Pd en las condiciones empleadas.

Tabla 4.18. Valores de velocidad inicial y TOF en la HDC de 2,4-D y MCPA con los catalizadores Pd-1 y Rh-1.

Compuesto	Catalizador	Velocidad inicial (mmol/min·g _{metal})	TOF (s ⁻¹)
2,4-D	Pd-1	3,28	$7,02 \cdot 10^{-2}$
	Rh-1	5,77	$4,5 \cdot 10^{-2}$
MCPA	Pd-1	2,35	$5,02 \cdot 10^{-2}$
	Rh-1	2,56	$1,99 \cdot 10^{-2}$

4.4. Hidrotratamiento de compuestos cloronitrogenados

Como se ha expuesto en la Introducción, los compuestos nitrogenados y cloronitrogenados pueden tener una alta toxicidad siendo incluso cancerígenos, como algunas cloroanilinas o el cloronitrobenceno.

Es sabido que en la oxidación catalítica de la anilina se genera un amplio espectro de compuestos, algunos de ellos más tóxicos que el de partida, como azobencenos, nitrofenoles, nitrobencenos, quinonas y catecoles, entre otros (Oliviero et al., 2003). Compuestos cloronitrogenados, como la cloroanilina, son incluso más difíciles de mineralizar (Casero et al., 1997), pudiendo generarse en la oxidación otras especies cloradas (Gosetti et al., 2010, Hussain et al., 2012). La oxidación biológica de anilina produce intermedios hidroxilados (Hongswat y Vangnai, 2011) mientras que las anilinas cloradas son más difíciles de degradar biológicamente que los clorofenoles (Wang et al., 2007).

En este capítulo se estudia el tratamiento con hidrógeno de varios compuestos nitrogenados, como alternativa a los procesos de oxidación química o biológica, tratando de elucidar esquemas de reacción a partir de los productos identificados. Para ello se realizaron experimentos, analizando, en primer lugar, la hidrogenación de anilina y la HDC de 4-cloroanilina (4-CA) para, posteriormente, estudiar la hidrogenación de nitrobenceno (NB) y la HDC de 4-cloronitrobenceno (4-CNB). Así mismo, se estudia la hidrogenación de 4-nitrofenol (4-NP) y se analiza la cinética de todos estos procesos. Estos experimentos se realizaron en discontinuo, bajo condiciones de reacción análogas a las descritas en los capítulos anteriores.

4.4.1. Hidrogenación de anilina en fase acuosa

El tratamiento de anilina mediante hidrogenación catalítica ha sido escasamente estudiado. Como se vio en la Introducción, este proceso lleva a la formación de iminas que, en presencia de un catalizador, experimentan una sustitución del grupo amino por oxígeno del agua (hidrólisis reductiva), liberándose iones amonio en el proceso, siendo esta sustitución reversible en medios concentrados en amoníaco (Moureu y Mignonac, 1913, Mignonac, 1919, 1921). Como puede verse en la Figura 4.27, la formación de estos intermedios (imina/enamina) conduce a la producción de ciclohexanona. En este trabajo se han estudiado, para este proceso, el efecto del soporte catalítico y del pH, así como la estabilidad del catalizador de Pd en las condiciones más favorables.

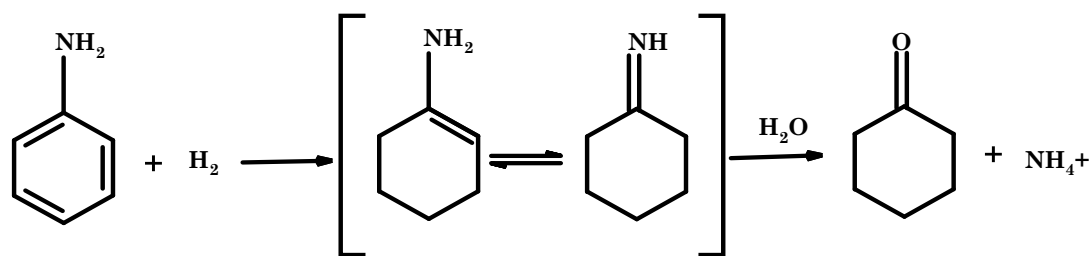


Figura 4.27. Esquema de la desnitrogenación de anilina en fase acuosa (Kuhn y Haas, 1958).

4.4.1.1. Hidrogenación de anilina con catalizadores de Pd sobre distintos soportes.

En primer lugar, se analizó la influencia del soporte catalítico, para lo que se prepararon catalizadores de Pd por impregnación húmeda de gel de sílice, alúmina y grafito, empleando el mismo procedimiento descrito en la síntesis de Pd-1. La caracterización de la estructura porosa de estos materiales se muestra en la Tabla 4.19. Se observan diferencias importantes en cuanto al área superficial, siendo el catalizador de sílice el que presenta el mayor valor, mientras que el grafito arroja el valor más bajo. También hay que

destacar la contribución microporosa en el área superficial del catalizador Pd-1, mientras que los otros tres únicamente presentan área externa, es decir, mesoporos.

Tabla 4.19. Caracterización textural de los catalizadores preparados.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)
Pd-1	172	57	0,053
Pd/SiO₂	481	481	0,720
Pd/Al₂O₃	121	121	0,250
Pd/grafito	7	7	0,034

En la Figura 4.28 se muestra la evolución de la anilina a ciclohexanona con cada uno de los catalizadores ensayados. Estos experimentos se llevaron a cabo sin ajuste previo del pH de la disolución de partida, cuyo valor se sitúa en torno a 6. Se puede observar que los catalizadores Pd-1 y Pd/SiO₂ conducen a curvas de conversión de anilina muy similares, aunque el segundo presenta un área BET casi triple que el primero. Sin embargo, el catalizador soportado en alúmina, con menor área BET, muestra menos actividad que los anteriores y la actividad es muy baja en el caso del Pd/grafito cuya superficie específica es muy inferior. Por lo tanto, dicha propiedad parece que tiene un efecto sobre la actividad de los catalizadores ensayados, al menos hasta un cierto valor. No obstante, la dispersión de la fase activa y la capacidad adsorbente, a su vez potencialmente relacionadas con la superficie específica, son factores importantes a considerar.

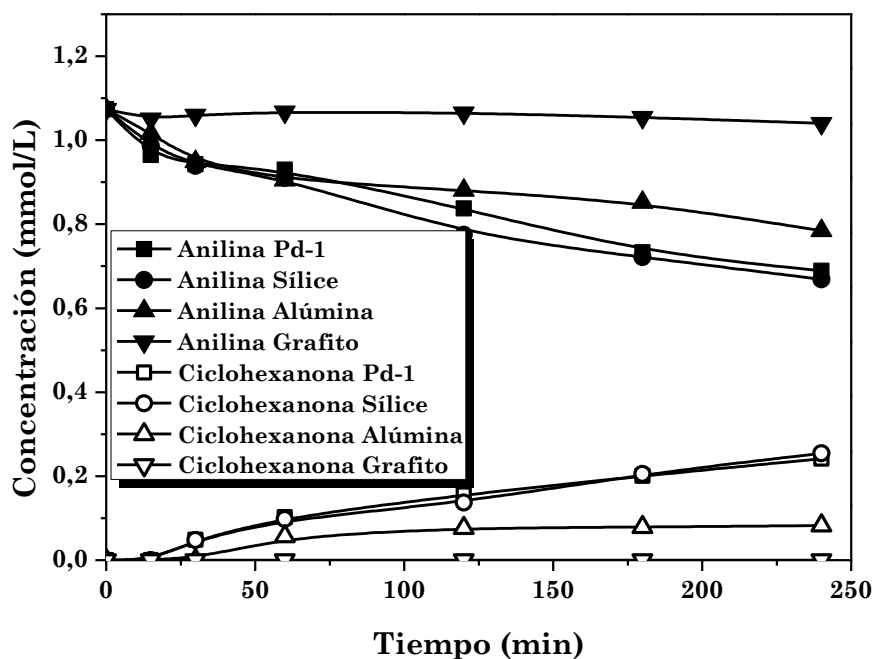


Figura 4.28. Hidrogenación de anilina en fase acuosa con Pd soportado en diferentes materiales ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\text{pH}_i=6$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{anilina}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

4.4.1.2. Efecto del pH

Se realizaron experimentos con Pd-1, a distintos valores iniciales de pH: 3 (HCl), 6 y 10 (NaOH). Como puede verse en la Figura 4.29, los ensayos realizados a pH 6 y 10 arrojaron conversiones de anilina cercanas al 60% tras 10 horas de reacción. Esta conversión mejoró sustancialmente en medio francamente ácido (pH 3), con una conversión de anilina superior al 85% al cabo del mismo tiempo. La ciclohexanona fue, en todos los casos, el principal producto de reacción, con una selectividad del 80% para un pH inicial de 3.

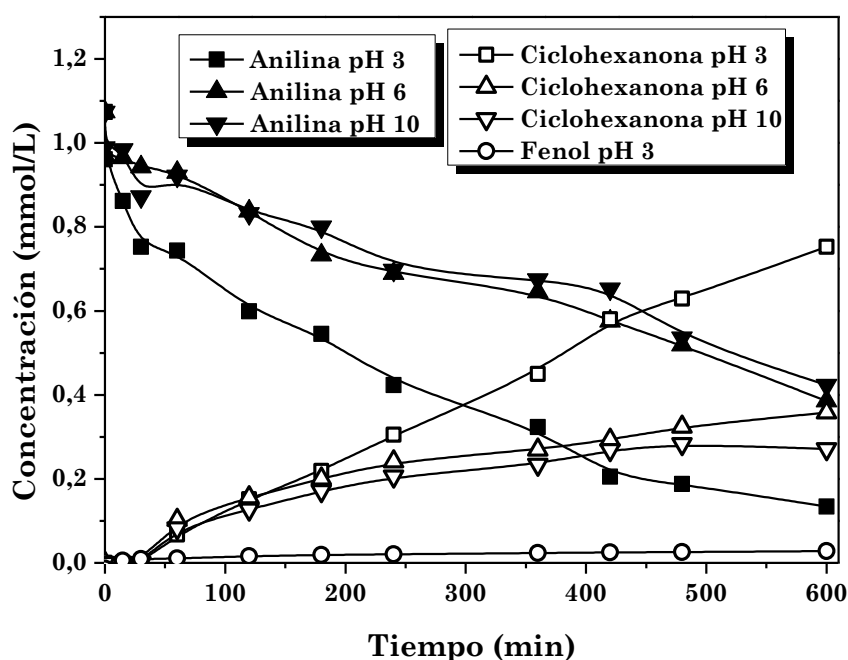


Figura 4.29. Hidrogenación de anilina en medio acuoso a diferentes pH con Pd-1 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{anilina}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Se identificaron diversas especies minoritarias en los análisis por CG/MS, como N-ciclohexilánilina y trazas de azobenceno, pudiendo este último estar relacionado con cantidades residuales de nitrobenzono de la anilina comercial empleada ($\leq 0,01\%$ en peso de NB). Se identificó también fenol como producto final en el ensayo a pH 3 (por cromatografía líquida y de gases), además de fenilhidrazina en los análisis por CG/MS. El balance de carbono se cerró en torno al 84% en el experimento a pH 3 y el de nitrógeno en un 85%. El valor de pH final en dicho experimento fue de 4,4, debido a la formación de amoníaco. En los ensayos iniciados a pH 6 y 10, se obtuvieron valores finales de 7,4 y 8,9, respectivamente.

En la bibliografía se ha descrito la formación de cetonas en la hidrogenación de varias arilaminas, como toluidinas, dimetilánilina (DMA), o compuestos relacionados, como ácido aminobenzoico (Kuhn y Haas, 1958). Como puede observarse en la Tabla 4.20 la selectividad hacia ciclohexanona aumenta con

el tiempo de reacción a pH 3, mientras que este comportamiento no se da en los experimentos llevados a cabo a pH 6 y 10, lo que indica que la formación de este compuesto está favorecida a pH ácido.

Tabla 4.20. Valores de selectividad a ciclohexanona en la HDN de anilina a distintos valores iniciales de pH.

Catalizador	Selectividad a ciclohexanona, % (tiempo de reacción)
Pd-1; pH_i 3	48 (4 h) 80 (10 h)
Pd-1; pH_i 6	62 (4 h) 61(10 h)
Pd-1; pH_i 10	57 (4 h) 41 (10 h)
Pd/SiO₂; pH_i 6	62 (4 h)
Pd/Al₂O₃; pH_i 6	28 (4 h)

La presencia de N-ciclohexilanilina, detectada por CG/MS en los efluentes de los experimentos a pH 3, puede explicarse por condensación de ciclohexanona y anilina, de acuerdo con el esquema de la Figura 4.30 (Debus y Jungers, 1953). Otros trabajos han descrito la formación de este compuesto a 50 °C y 1 atm, con Pd/C (5%), por condensación de la imina/enamina con anilina (Ikedate et al., 1967, Ikedate et al., 1968).

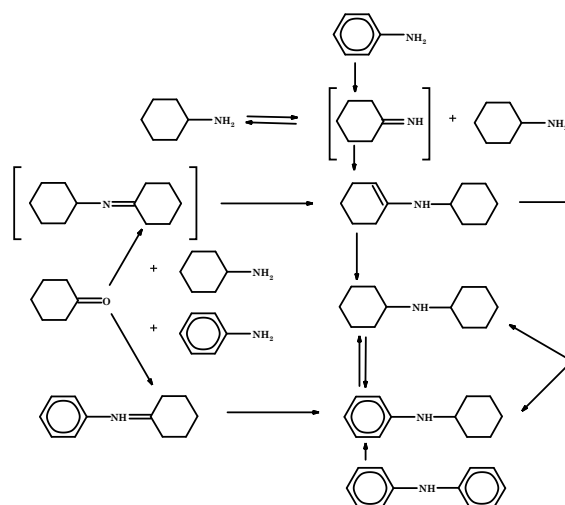


Figura 4.30. Esquema de reacción para la hidrogenación/deshidrogenación de anilina con un catalizador de Ni (Debus y Jungers, 1953).

La transformación de anilina a fenol con H_2 en medio acuoso, utilizando catalizadores ácidos, se ha descrito en la bibliografía (Figura 4.31). Por otra parte, se ha obtenido fenol a partir de anilina en medio acuoso a altas temperaturas, a pH ácido (Patat, 1946, Katritzky et al., 1992).

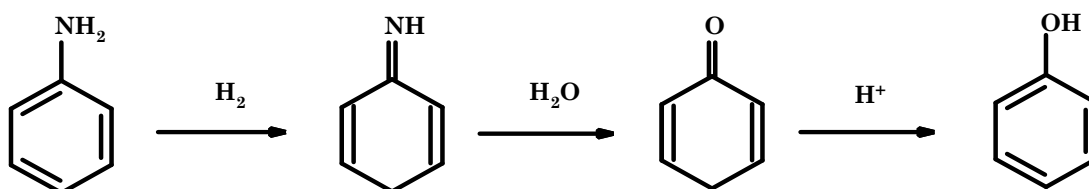


Figura 4.31. Conversión de anilina a fenol con H_2 mediante catalizadores ácidos (Lowenbach et al., 1979).

4.4.1.3. Estudio de la estabilidad del catalizador Pd-1 en la hidrogenación de anilina

Este estudio se llevó a cabo en el reactor de lecho fijo descrito en el Capítulo 3, durante 75 h a un tiempo espacial de 3,7 kg · h/mol. Se seleccionó un pH inicial de 3, a partir de los resultados del apartado anterior, para evitar el posible envenenamiento por amoníaco del catalizador. Se consiguió una alta conversión de anilina, que se mantuvo prácticamente constante, así como la selectividad a ciclohexanona durante todo el tiempo del ensayo, como puede verse en la Figura 4.32. Mediante CG/MS se identificaron los mismos compuestos minoritarios que en los experimentos en discontinuo antes descritos.

El pH durante el ensayo de estabilidad aumentó ligeramente ($\approx 3,2-3,3$). La influencia que el pH del medio de reacción tiene sobre el envenenamiento de los centros metálicos por aminas y NH_3 ha sido estudiada en la bibliografía, por lo que en ocasiones se emplea agua como disolvente, con lo que se forma amonio, que no constituye un veneno del catalizador (Maxted y Walker, 1948, Maxted y Biggs, 1957).

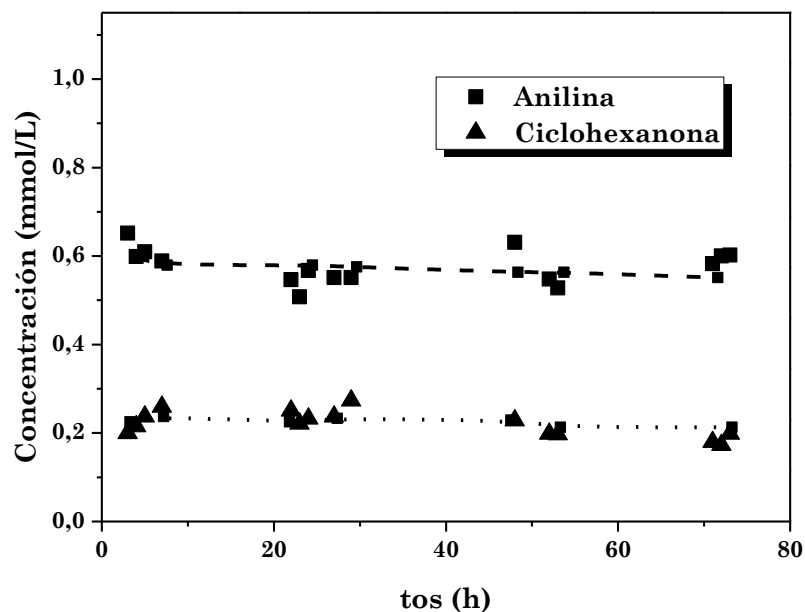


Figura 4.32. Ensayo de estabilidad del catalizador Pd-1 en la HDN de anilina ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\tau: 3,7\text{ kg}\cdot\text{h/mol}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{anilina}]_0=1,07\text{ mmol/L}$ (100 mg/L), $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Otros autores han observado una desactivación similar en catalizadores de Pt sobre carbón activo en la hidrogenación de anilina, asociándolo a formas no catiónicas de la anilina $\Phi\text{-NH}_2$, mientras que las formas catiónicas $\Phi\text{-NH}_3^+$ (anilinio) no causarían este efecto (Pitara et al., 1996). La interacción entre algunas aminas y los metales utilizados como catalizadores puede ser muy intensa, a través del nitrógeno con un par de electrones libres y el orbital d sin completar (Mink y Horváth, 1998). También se ha demostrado que en la hidrogenación de anilina en medio acuoso la fase activa puede envenenarse por los productos formados, como ciclohexilamina, amoníaco y dicitclohexilamina (Sokolskii et al., 1982).

4.4.2. Hidrodecloración de 4-cloroanilina

Se llevaron a cabo ensayos de HDC de 4-CA con Pd-1 bajo las mismas condiciones anteriormente descritas. Se consiguió conversión completa antes de la primera hora de reacción (Figura 4.33). La concentración de cloruro en el líquido al final del ensayo (0,78 mmol/L) indica una decloración total y descarta la presencia de especies orgánicas cloradas en el medio de reacción. El experimento se inició a un pH de 5,5 que descendió hasta 5 al final del mismo, valor superior al observado en el tratamiento de 4-CP a una concentración similar ($\text{pH}_f = 4,15$), debido a la formación de amoníaco como producto de reacción.

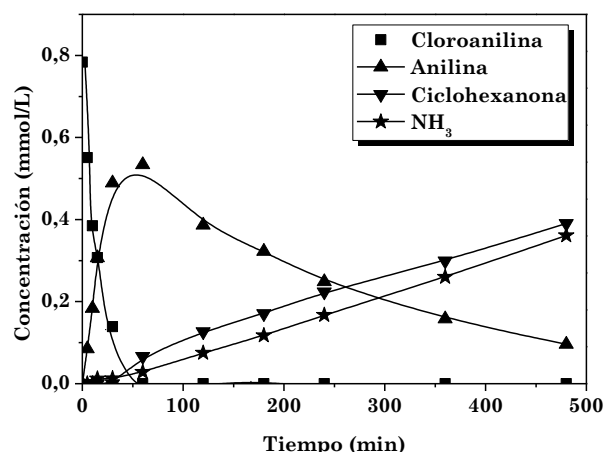


Figura 4.33. HDC de 4-CA en fase acuosa con Pd-1 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[4\text{-CA}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

El principal producto identificado fue anilina, la cual, tras su hidrogenación a imina y posterior hidrólisis, produce ciclohexanona. Se obtuvieron 0,4 mmol/L de este último compuesto tras 8 h de reacción, lo que indica que cerca del 50% de la 4-CA inicial se convierte a dicho producto. La formación de amoníaco durante la reacción siguió la misma tendencia que la de ciclohexanona, lo que apoya la hipótesis de que ambos productos provienen de la reacción de hidrólisis de la imina.

La conversión de 4-CA no avanza completamente hacia anilina, como sería previsible al término de la decloración, lo que indica la formación de

intermedios no cuantificados. Sin embargo, la casi totalidad de anilina formada tras la HDC de 4-CA se convierte, vía hidrólisis, en ciclohexanona. Se constató la presencia de otros productos en el medio de reacción, aunque no pudieron ser cuantificados: ciclohexenona, N-ciclohexilanilina, azobenceno y fenilhidrazina (Figura 4.34).

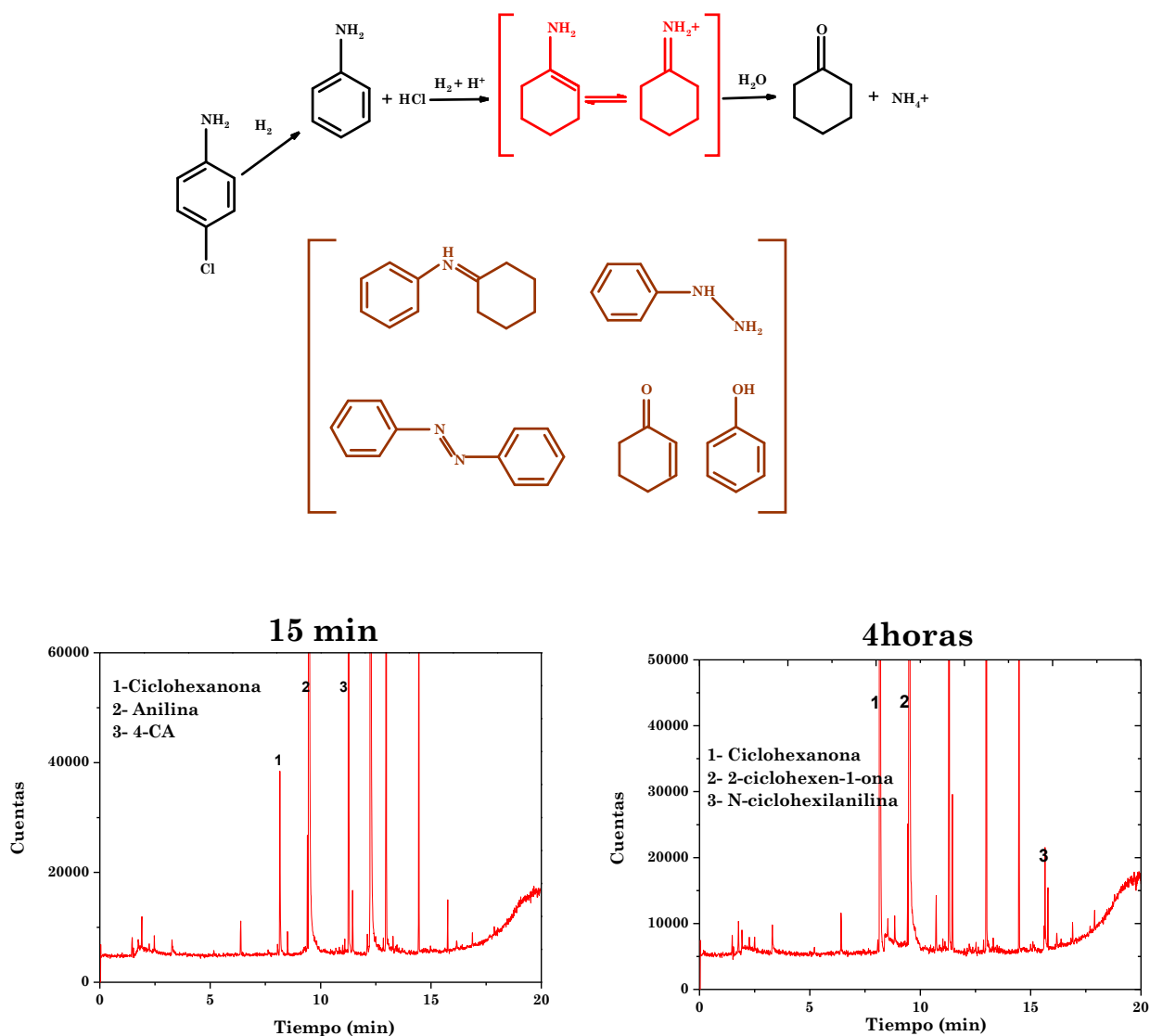


Figura 4.34. Esquema de la HDC de 4-CA en fase acuosa: compuestos cuantificados (negro), no detectados inestables (rojo), identificados pero no cuantificados (marrón). Cromatogramas de CG/MS de muestras tomadas a diferentes tiempos de ensayo.

El líquido final, al igual que el resultante de la hidrogenación de anilina a pH 3, adquiere una coloración rojiza expuesto al aire (Figura 4.35), similar a la obtenida en la HDC de 4-CNB, como se verá más adelante, no detectándose otras especies cloradas distintas de Cl^- en ninguno de los tres experimentos. Esta coloración se torna amarillenta al cabo de varias horas, observándose también este cambio al alcalinizar con una pequeña cantidad de NaOH (10 M) dicho efluente.

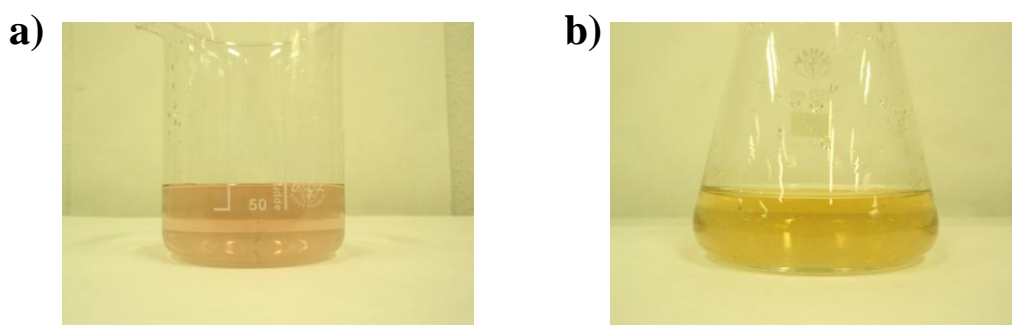


Figura 4.35. Coloración del efluente de hidrogenación de anilina a pH 3 expuesto al aire (a) y tras varias horas o al aumentar el pH del medio hasta condiciones alcalinas (b).

En la HDC de 4-CA, utilizando metanol como medio de reacción, con un catalizador de Pd sobre alúmina y sílice, se ha observado una producción importante de ciclohexilamina y 4-fenilciclohexilamina ([Aramendía et al., 2003](#)), compuestos no detectados por CG/MS en este trabajo. Se ha podido detectar la presencia de N-ciclohexilanilina a conversión completa de 4-CA.

4.4.3. Hidrogenación de nitrobenceno

La Figura 4.36 muestra los resultados obtenidos en la hidrogenación de nitrobenceno con el catalizador Pd-1, a 25 °C y 1 atm, partiendo de una concentración inicial de dicho compuesto de 100 mg/L. Se identificaron anilina y ciclohexanona como productos de reacción, aunque el balance de C,

al cabo de 4 h de reacción, arroja un déficit del 25 %, lo que indica la formación de otras especies no identificadas.

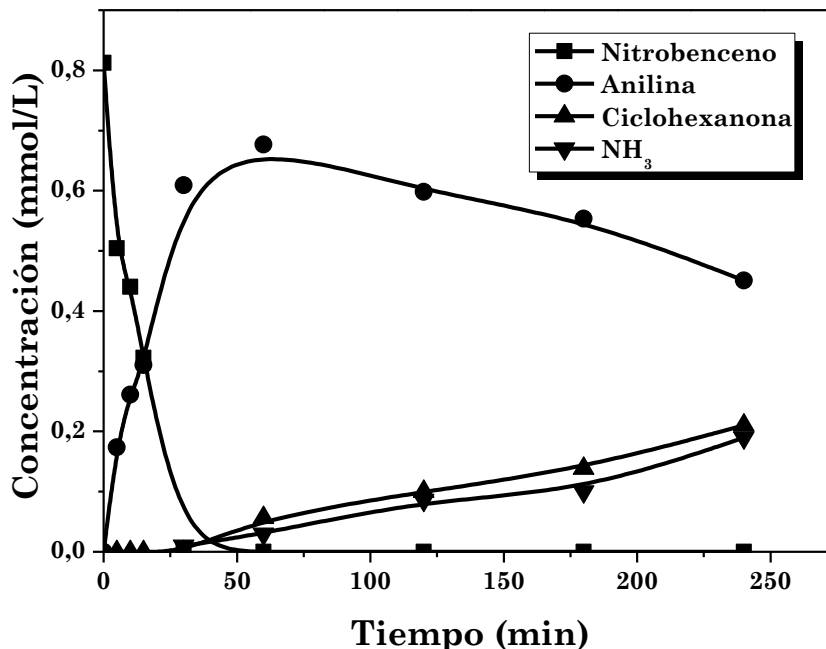


Figura 4.36. Hidrogenación de nitrobenceno con Pd-1 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{NB}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

4.4.4. Hidrodecloración de 4-CNB

Se llevó a cabo un experimento de HDC de 4-CNB en las condiciones de operación previamente descritas, observándose conversión completa tras la primera hora de reacción (Figura 4.37). Los principales intermedios y productos identificados y cuantificados fueron nitrobenceno, 4-CA, anilina y ciclohexanona. Mediante CG/MS se analizaron muestras tomadas tras 15 min de reacción, detectándose la presencia de dímeros azoicos, algunos de ellos clorados (Tabla 4.21). El análisis del líquido final revela la formación de los productos identificados en la HDC de 4-CA, como ciclohexanona, anilina, N-ciclohexilanilina y azobenceno. No obstante, el balance de C se cerró en torno a un 50%, lo que indica la existencia de otras especies no identificadas. El líquido final adquiere una coloración rojiza expuesto al aire, similar a la anteriormente descrita.

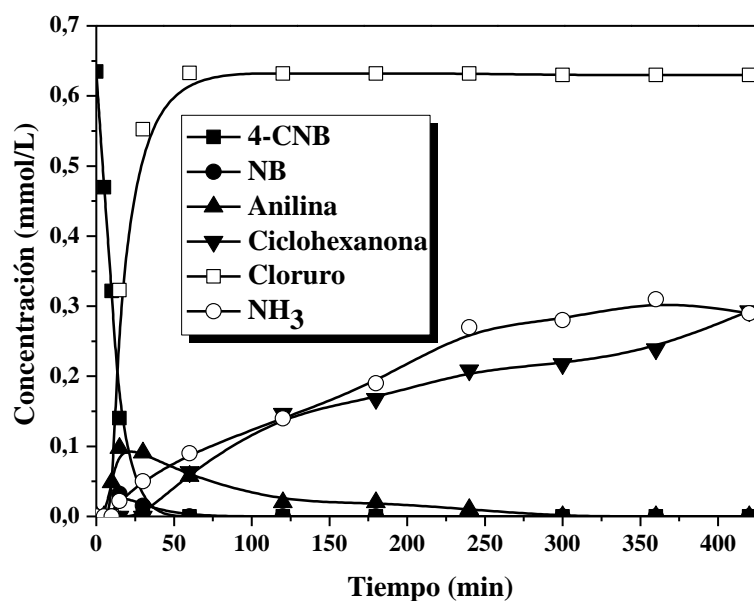


Figura 4.37. HDC de 4-CNB con Pd-1 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[4\text{-CNB}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Tabla 4.21. Compuestos detectados por CG/MS en la HDC de 4-CNB con Pd-1 en los primeros 15 min de reacción.

Tiempo de retención (min)	Compuesto
3,39	anilina
5,05	4-CA
5,36	4-CNB
8,93	<i>p</i> -cloro-cis-azobenceno
9,97	Bis-(4-cloro-fenil)-diazeno
10,03	<i>p</i> -cloroazobenceno (isómero)
10,09	<i>p</i> -cloroazobenceno (isómero)
11	<i>p,p'</i> -dicloroazoxibenceno

El hecho de que no se observe una aparición significativa de anilina o nitrobenzono puede justificarse por la posible formación de azobencenos. Las dos rutas de reacción (hidrogenación directa y condensación) han sido revisadas en varios trabajos en los que se ha demostrado que la segunda se ve favorecida frente a la primera en algunos casos (Gelder, 2005, Makosch et al., 2012). La Figura 4.38 muestra un esquema de reacción que contempla las dos rutas:

- La dechloración de 4-CNB produce nitrobenceno, nitrosobenceno y fenilhidroxilamina, para dar finalmente anilina. La hidrogenación del grupo nitro conduce a cloronitrosobenceno, clorofenilhidroxilamina y finalmente 4-CA (Xu et al., 2006, Xu et al., 2009), que reacciona con hidrógeno para dar anilina, como se ha descrito en apartados anteriores. La anilina es convertida lentamente en ciclohexanona vía hidrólisis. Los productos de reacción, como ciclohexanona y anilina, pueden condensar para producir dímeros, como N-ciclohexilanilina.
- La ruta de condensación implica la formación de azobencenos (Makosch et al., 2012) por condensación entre los grupos nitroso e hidroxilamina. En este trabajo se ha detectado la aparición de este tipo de azoderivados, algunos de ellos clorados, al igual que en trabajos anteriores en la bibliografía (Shen y Chen, 2007). Finalmente, estas especies son transformadas completamente.

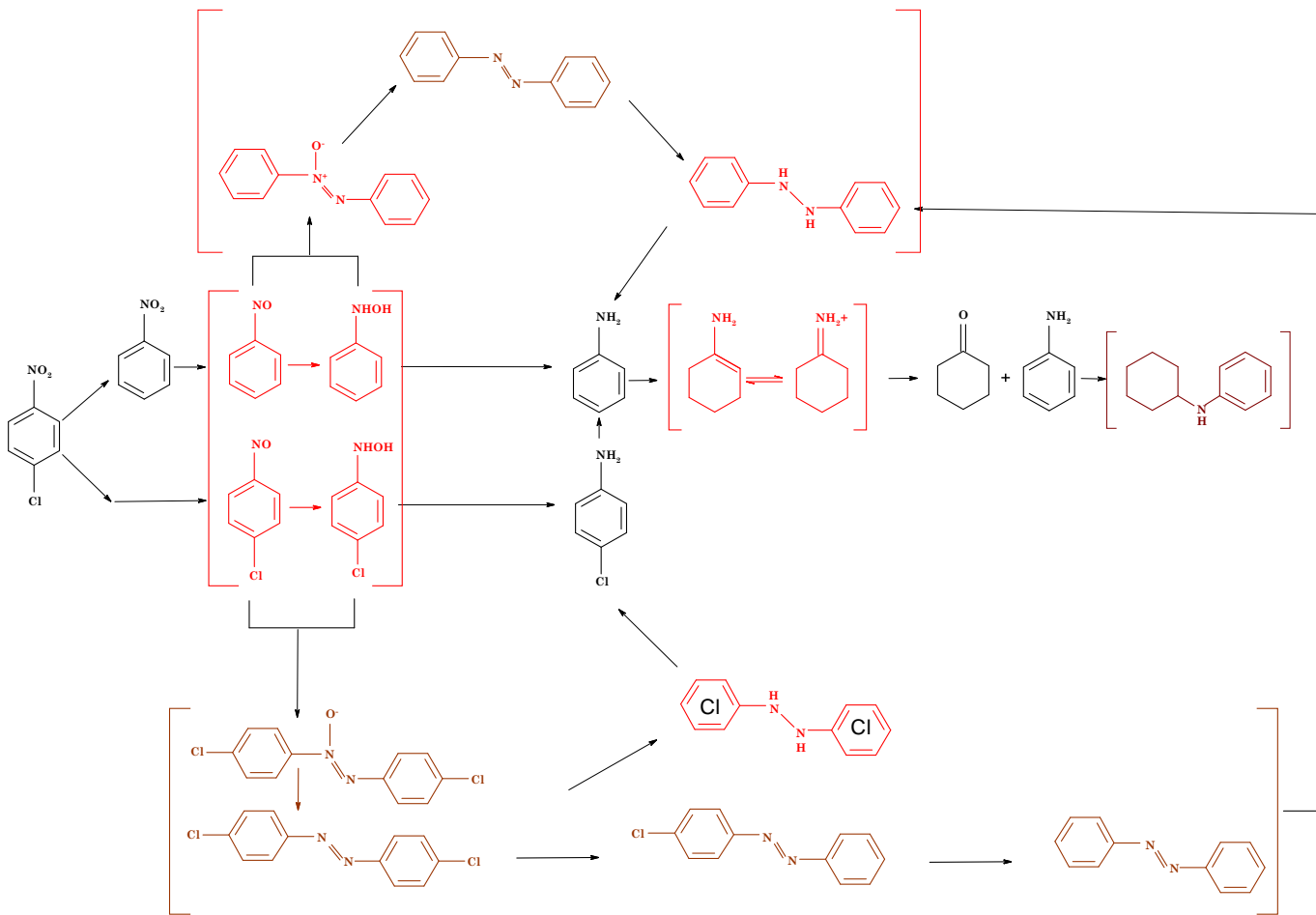


Figura 4.38. Esquema de reacción para la HDC de 4-CNB. Productos cuantificados (negro), inestables o no identificados (rojo) e identificados por CG/MS (marrón).

4.4.5. Hidrogenación de 4-nitrofenol (4-NP)

Al contrario que las anilinas o el nitrobenzeno, este tipo de compuestos pueden hidrogenarse pero no hidrolizarse, pese a formarse grupos amino en su hidrogenación. El hidrotratamiento de 4-NP se llevó a cabo con el catalizador Pd-1, en las condiciones experimentales ya descritas para los anteriores compuestos. La conversión completa de 4-NP a 4-aminofenol se produjo en menos de 1 hora de reacción (Figura 4.39), cerrándose por completo el balance de carbono. El resultado es similar al obtenido en otros trabajos con un catalizador de Pd soportado sobre alúmina (Diaz et al., 2012).

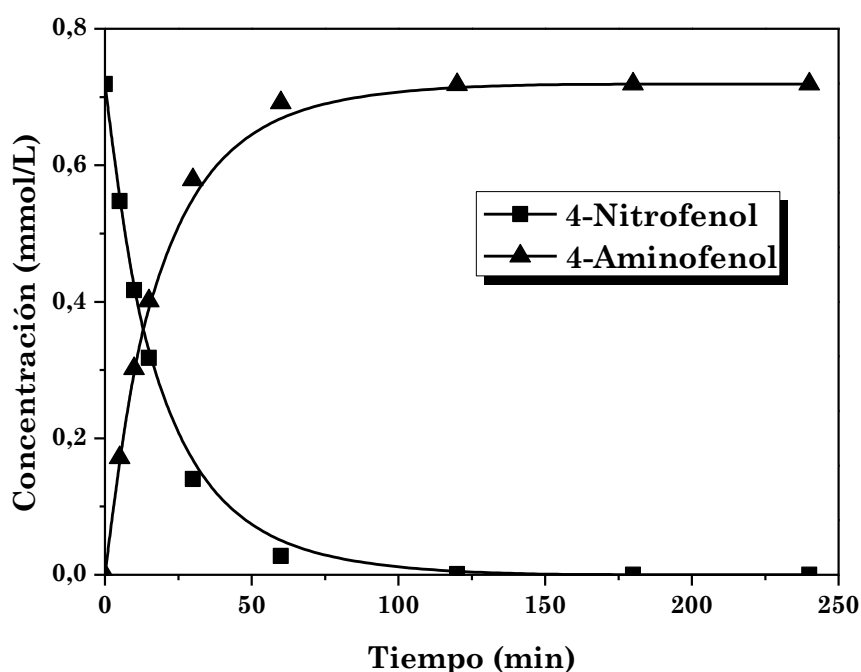


Figura 4.39. Hidrogenación de 4-NP con Pd-1 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{NP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$). Las curvas corresponden al ajuste a una ecuación de velocidad de primer orden.

Tras el ensayo, el catalizador se separó del medio de reacción, mostrando una coloración azul, debido a la formación de una sustancia colorante adsorbida fuertemente sobre la superficie del mismo. Por su parte, el líquido, al cabo de varias horas, adquirió una coloración amarillenta,

detectándose la aparición de un residuo de color negro, probablemente debido a la formación de alguna especie polimérica a partir del 4-aminofenol.

4.4.6. Estudio cinético

Se ha realizado un estudio cinético del hidrotratamiento de los compuestos ensayados, con el catalizador Pd-1. Los resultados experimentales se han ajustado, en todos los casos, a una ecuación de velocidad de primer orden:

$$\frac{-dC}{dt} = kC \quad [4.4.1]$$

donde C representa la concentración del compuesto de partida y k la constante de velocidad.

La Figura 4.40 muestra las curvas cinéticas para la hidrogenación de anilina a distintos valores de pH y temperatura.

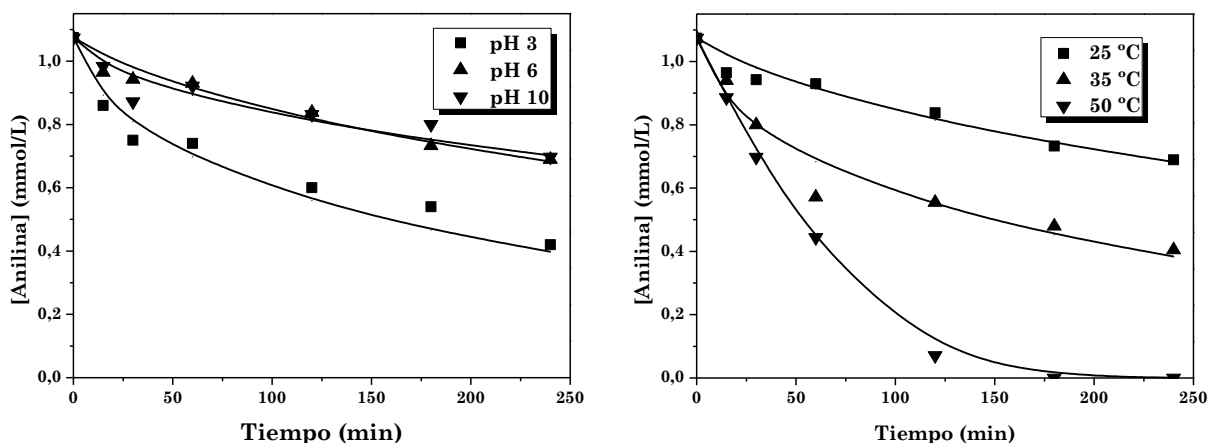


Figura 4.40. Efecto del pH y la temperatura en la hidrogenación de anilina con Pd-1. Los puntos corresponden a los resultados experimentales y las curvas a los valores ajustados ($P=1$ atm, $Q_{H_2}=50$ mLN/min, $[4\text{-CNB}]_0=100$ mg/L, $[\text{cat}]=1$ g/L).

La Tabla 4.22 recoge los valores de velocidad inicial de desaparición de anilina, así como los correspondientes TOF. Para la dispersión de Pd se tomó un valor de 8,3% (apartado 4.1). Como puede verse, los valores de TOF son sensiblemente mayores al pH más bajo ensayado. Mediante la ecuación de Arrhenius se obtuvo un valor de 21 kJ/mol para la energía de activación aparente.

Tabla 4.22. Valores de velocidad inicial de desaparición de anilina y TOF.

Catalizador	k (min ⁻¹)	r ²	Velocidad inicial (mmol min ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
Pd-1, pH 3, 25 °C	8,1 · 10 ⁻³	0,99	0,87	1,8 · 10 ⁻²
Pd-1, pH 6, 25 °C	2,1 · 10 ⁻³	0,99	0,22	4,8 · 10 ⁻³
Pd-1, pH 10, 25 °C	2,0 · 10 ⁻³	0,99	0,21	4,6 · 10 ⁻³
Pd-1, pH 6, 35 °C	9,5 · 10 ⁻³	0,99	1,02	2,2 · 10 ⁻²
Pd-1, pH 6, 50 °C	1,1 · 10 ⁻²	0,97	1,18	2,5 · 10 ⁻²

La Tabla 4.23 resume los resultados obtenidos para los restantes compuestos ensayados, a 25 °C.

Tabla 4.23. Valores de velocidad inicial y TOF para el hidrotratamiento de los distintos compuestos ensayados (T=25 °C, P=1 atm, pH_i=6, Q_{H₂}=50 mLN/min, [compuesto]₀=100 mg/L, [cat]=1 g/L).

Compuesto	k (min ⁻¹)	r ²	Velocidad (mmol min ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
Anilina	2,1 · 10 ⁻³	0,99	0,22	4,81 · 10 ⁻³
4-CA	0,057 ± 2 · 10 ⁻³	0,99	4,42	9,45 · 10 ⁻²
NB	0,074 ± 7 · 10 ⁻³	0,99	5,98	0,12
4-CNB	0,034 ± 4 · 10 ⁻³	0,99	2,13	4,55 · 10 ⁻²
4-NP	0,054 ± 6 · 10 ⁻³	0,98	3,89	8,31 · 10 ⁻²

Para la HDC de 4-CA se obtuvo un valor de TOF algo inferior que para la de 4-CP (Molina et al., 2012). La actividad del catalizador es sensiblemente mayor en la hidrogenación de nitrobenceno y nitrofenol que en la de anilina, hecho que puede estar relacionado con el carácter de aceptor de electrones del grupo nitro y la mayor reactividad de éste con el hidrógeno. La mayor reactividad del NB en comparación con el 4-NP está de acuerdo con lo observado por otros autores (Yu et al., 1997). Los valores de TOF obtenidos con los compuestos cloronitrogenados son inferiores a los hallados para 4-CP (apartado 4.1). Se obtuvo también la energía de activación aparente de la HDC de 4-CA en el intervalo de 25 a 50 °C, que arrojó un valor de 50 kJ/mol.

4.4.7. Ecotoxicidad

La Tabla 4.24 recoge la ecotoxicidad (Microtox®) de los compuestos de partida y productos de reacción, expresada como EC₅₀.

En general, los compuestos cloronitrogenados presentan valores elevados de ecotoxicidad mientras que el nitrofenol presenta valores comparables a la ciclohexanona o el fenol (apartado 6.1.2). Los compuestos con mayor grado de hidrogenación, como el ciclohexanol o la ciclohexilamina, son los que presentan ecotoxicidades más bajas (valores de EC₅₀ más altos), mientras que los azobencenos son altamente tóxicos.

El valor de EC₅₀ de la anilina, medido experimentalmente en este trabajo, fue de 87 mg/L, en concordancia con los datos obtenidos en la bibliografía (Kaiser y Palabrica, 1991). Se midió la ecotoxicidad del líquido resultante de la hidrogenación de anilina a pH 3, con alta selectividad a ciclohexanona, obteniéndose un valor de IC₅₀ de 18,2%.

Tabla 4.24. Valores de ecotoxicidad de los compuestos tratados y productos de reacción.

Compuesto	Fórmula empírica	EC ₅₀ (15 min) (mg/L)	Referencias
4-CA	C ₆ H ₆ ClN	5,08-15,5	(Kaiser y Palabrica, 1991) (Aruoja et al., 2011)
4-CNB	C ₆ H ₄ ClNO ₂	23,8-33,7	(Kaiser y Palabrica, 1991) (Jennings et al., 2001)
Anilina	C ₆ H ₇ N	70,6	(Kaiser y Palabrica, 1991)
Ciclohexilamina	C ₆ H ₁₃ N	119	(Kaiser y Palabrica, 1991)
Nitrobenceno	C ₆ H ₅ NO ₂	17,8-34,7	(Kaiser y Palabrica, 1991) (Jennings et al., 2001) (Jennings et al., 2001)
Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	8,21-37,4	(Gadgil y Smith, 2004) (Calvo et al., 2004)
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	115	(Kaiser y Palabrica, 1991)
4-nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	9,23-13,6	(Kaiser y Palabrica, 1991)
4-aminofenol	C ₆ H ₇ NO	0,77-3,3	(Kaiser y Palabrica, 1991)
Amoníaco	NH ₃ (libre)	2	(Kaiser y Palabrica, 1991)
Azobenceno	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	1,29	(Kaiser y Palabrica, 1991)
Hidrazobenceno	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	0,989	(Kaiser y Palabrica, 1991)

Los valores de EC₅₀ de ciclohexanona y anilina son mayores que el de 4-CA, por lo que la HDC conduce a una disminución de la ecotoxicidad. Sin embargo, en el hidrotratamiento de 4-NP se produce 4-aminofenol, cuya ecotoxicidad es mayor que la del compuesto de partida. Por su parte, en el hidrotratamiento de nitrobenceno o cloronitrobenceno, se producen como intermedios diferentes especies de azobencenos que presentan valores bajos de EC₅₀, por lo que resulta importante una alta conversión de estos compuestos azoicos a anilina o ciclohexanona.

4.5. Reducción catalítica de nitrato y nitrito

La reducción catalítica de nitrato (RCN) puede llevarse a cabo con catalizadores heterogéneos bimetalicos formados por un metal precioso, comúnmente Pd, donde se produce la adsorción disociativa del hidrógeno, que es transferido mediante “spillover” a un segundo metal que se reduce. Este último (Cu, In, Sn, Ag) actúa como promotor del ciclo de óxido-reducción con el nitrato, que es reducido, siendo los potenciales productos de reacción nitrito, nitrógeno y amonio.

En este apartado se estudia la reducción catalítica de nitrato empleando catalizadores con una relación molar entre Pd y otros metales (Pd/Me) de 2, con el fin de obtener la máxima velocidad de reacción y la menor selectividad a nitrito y amonio, cuyos límites en aguas de consumo son incluso menores que los permitidos para el nitrato. Se ha estudiado el efecto de la introducción de CO₂ en la corriente gaseosa para acidificar el medio, lo que mejora la actividad y disminuye la selectividad a amonio. Se estudia el efecto de la utilización de varios metales co-impregnados junto al Pd y se empleará arcilla tratada con ácido para eliminar la influencia que el hierro presente en la arcilla pueda ejercer sobre las fases activas introducidas. En la Figura 4.41 se puede ver un esquema de la RCN además de varios fenómenos implicados que pueden afectar a la actividad y selectividad, como: variación del pH y de las cargas superficiales del material, competencia entre diferentes iones por los centros activos y envenenamiento de los mismos. Por otro lado, se debe tener en cuenta la dispersión metálica y la proporción de metal cerovalente y electrodeficiente.

Se ha estudiado, así mismo, el empleo de otros metales preciosos (Pt, Ir, Rh), además del Pd en la reducción de nitrito.

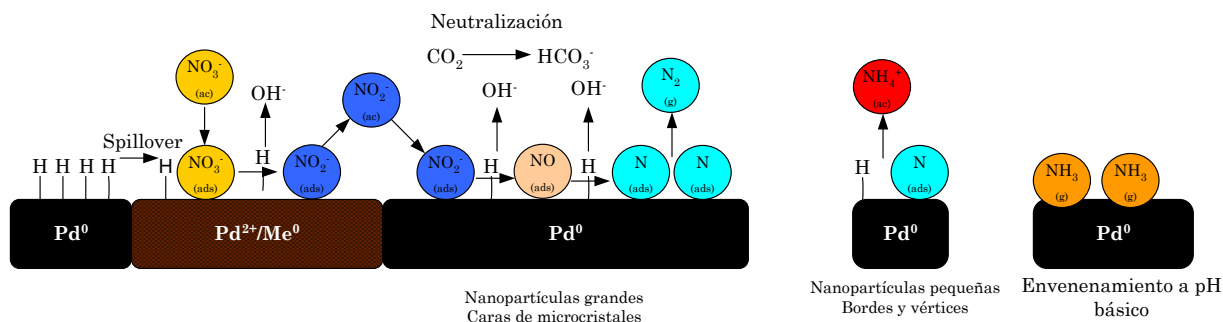


Figura 4.41. Esquema de RCN con catalizadores bimetálicos Pd/Me.

4.5.1. Caracterización de los catalizadores utilizados

Se analizaron mediante DRX los tres materiales utilizados como soportes (Figura 4.42) para verificar el proceso de pilareamiento. La bentonita original y la tratada con ácido, presentaron picos a ángulos de difracción de 7 ° y 6,8 ° (≈ 12 Å de espaciado basal), respectivamente, indicando que el tratamiento ácido aumentó ligeramente el espaciado basal. Este hecho se debe a que el ácido elimina parte del aluminio de la capa octaédrica por deshidroxilación de la estructura laminar (Tuesta et al., 2005) produciéndose, además, un aumento de la capacidad adsorbente del material y el tamaño de poro (Pagano et al., 1998). Ambos materiales fueron pilareados con aluminio, obteniéndose señales a 5,4 ° y 4,9 ° (≈ 19 Å de espaciado basal) para Al-PILC y la arcilla pilareada tras el ataque ácido, respectivamente, lo que muestra que esta última posee un mayor espaciado basal tras el intercambio catiónico, como ya se ha visto en trabajos precedentes (Mokaya y Jones, 1995). Por otra parte, la bentonita natural pilareada mostró un pico de difracción a un ángulo de reflexión d_{001} de 4,8 °, lo que representa un valor de espaciado basal superior al conseguido tras el pilareamiento de la bentonita comercial.

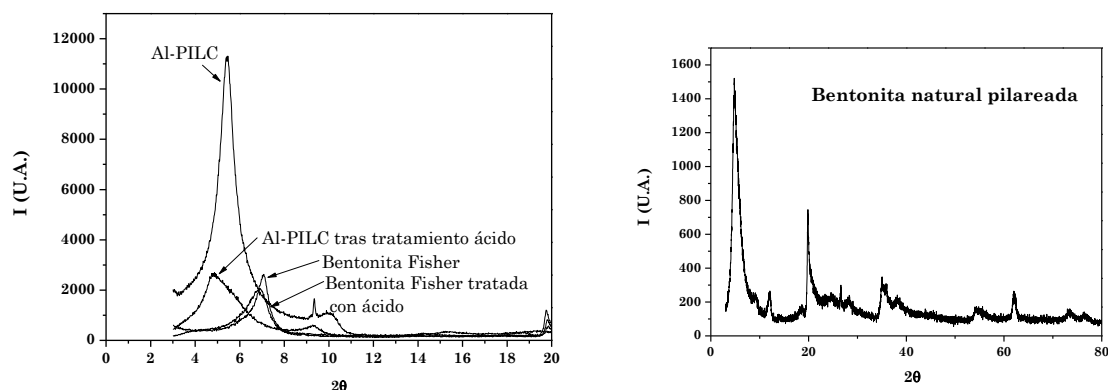


Figura 4.42. Difractogramas de los soportes utilizados antes y después del tratamiento con ácido.

En la Tabla 4.25 se muestran los valores de área BET de los catalizadores empleados en la reducción de nitrito y nitrato. Como puede verse, dichos valores resultan sensiblemente inferiores a los de la arcilla pilareada empleada como soporte (apartado 4.1), afectando la disminución fundamentalmente a la microporosidad y, en mayor proporción, a los catalizadores bimetálicos. El catalizador Pd/Cu (5-2,5) arroja el menor valor de área superficial.

Tabla 4.25. Superficie específica y contenido metálico de los catalizadores preparados.

Soporte/catalizador	Área BET (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Metal precioso (%)	Metal transición (%)
Pd-5	135	62	4,67	-
Pt-5	167	66	4,78	-
Rh-5	156	57	5,10	-
Ir-5	160	60	4,98	-
Pd/Cu (5-2,5)	63	32	4,21	1,82
Pd/Sn (5-2,5)	110	36	4,11	2,50
Pd/In (5-2,5)	101	70	4,18	2,20
Pd/Cu (1-0,5)	115	48	1,00	0,41
Pd/Sn (1-0,5)	110	49	0,97	0,49
Pd/In (1-0,5)	97	64	0,88	0,44

En la Figura 4.43 se muestran las micrografías de TEM de los catalizadores monometálicos, cuya morfología es similar a la observada para los utilizados en el apartado 4.1. La mayor proporción de metal ahora favorece que las nanopartículas entren en contacto unas con otras, dando lugar a agregados y disminuyendo la dispersión metálica, como se observa en el catalizador Pd-5. Como se vio en el apartado 4.1.1, el catalizador de Ir mostró microcristales alargados con forma acicular y un tamaño en ocasiones superior a los 50 nm. Las partículas de Pt presentan morfología poliédrica, similar a la observada en el apartado 4.1 para Pt-1, mientras que las de Rh muestran un tamaño muy reducido (<2 nm) y un aspecto globular.

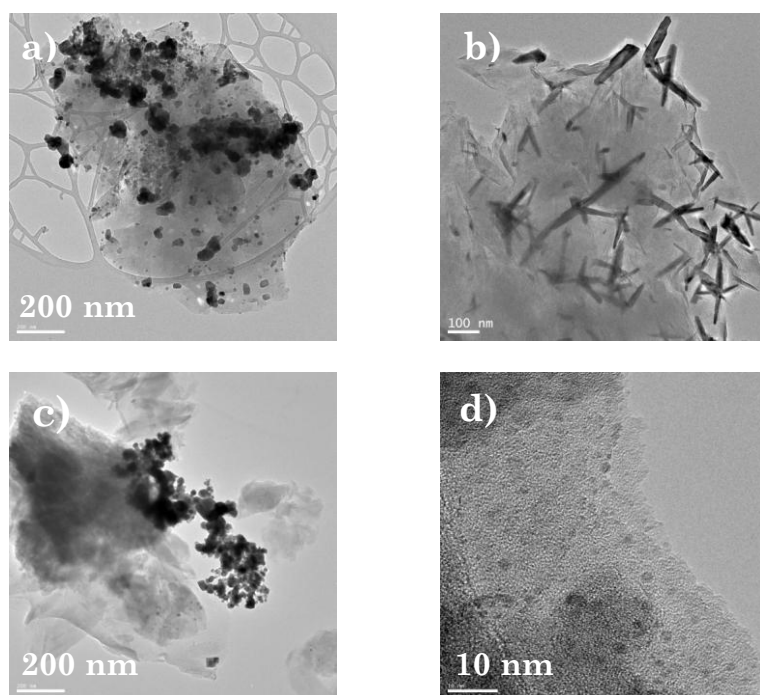


Figura 4.43. Micrografías de TEM de: a) Pd-5 b) Ir-5, c) Pt-5 y d) Rh-5.

En la Figura 4.44 se muestran micrografías de los catalizadores bimetálicos. El catalizador Pd/Cu presenta una alta dispersión de Pd, con nanopartículas entre 2 y 6 nm, mientras que el Cu aparece en partículas de forma cúbica y de mayor tamaño. Como puede verse, algunas partículas de Pd aparecen depositadas sobre la superficie del Cu.

El catalizador Pd/Sn muestra acúmulos de nanopartículas de Pd y Sn de muy pequeño tamaño (2-4 nm), indicando una alta afinidad entre las mismas. La apariencia de esta fase activa es similar a la obtenida en otros soportes, como alúmina o polímeros ([Dodouche et al., 2009](#), [Franch et al., 2012](#)). Por su parte, las nanopartículas de Pd aparecen incluidas en el interior de estas aglomeraciones o aisladas sobre la superficie.

Las micrografías de Pd/In muestran una alta dispersión, con morfología similar entre ellas. En la imagen ampliada se pueden apreciar dos fases en el interior de nanopartículas cuyo análisis reveló la presencia conjunta de Pd e In.

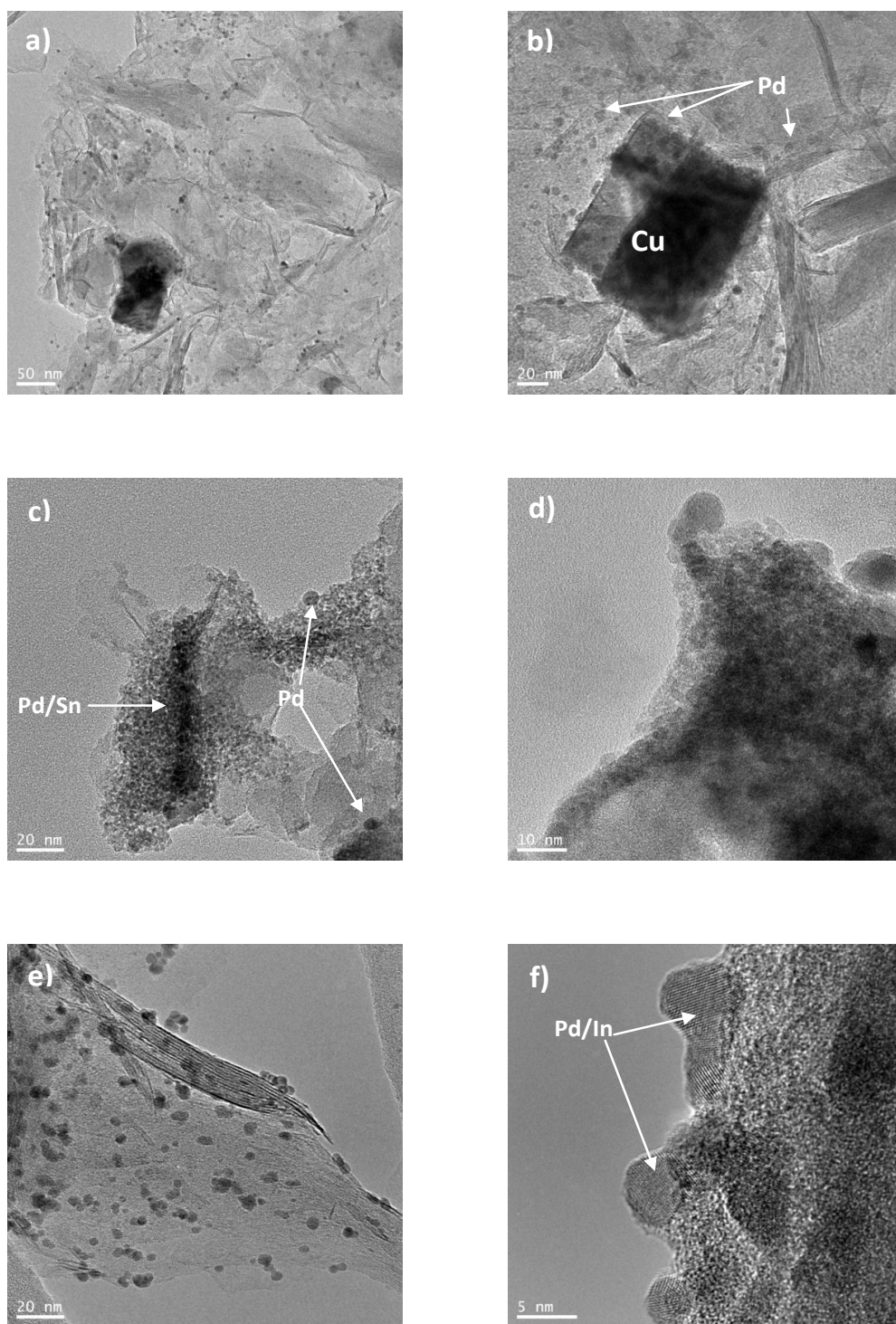


Figura 4.44. Micrografías de TEM de: a) y b) Pd/Cu (5-2,5), c) y d) Pd/Sn (5-2,5), e) y f) Pd/In (5-2,5).

4.5.2. Reducción catalítica de nitrito

En la Figura 4.45 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores monometálicos Ir-5, Pt-5, Pd-5 y Rh-5, utilizando como agente reductor una corriente de H_2 , acompañado de CO_2 para estabilizar el medio a pH ácido. El catalizador de Pd presentó la actividad más alta, con conversión completa de NO_2^- en 30 minutos de reacción. Los catalizadores Pt-5 y Rh-5 consiguen valores de conversión similares de NO_2^- , que resulta completa tras 4 horas de reacción, mientras que el catalizador de Ir sólo pudo convertir el 67 % al cabo de 6 horas.

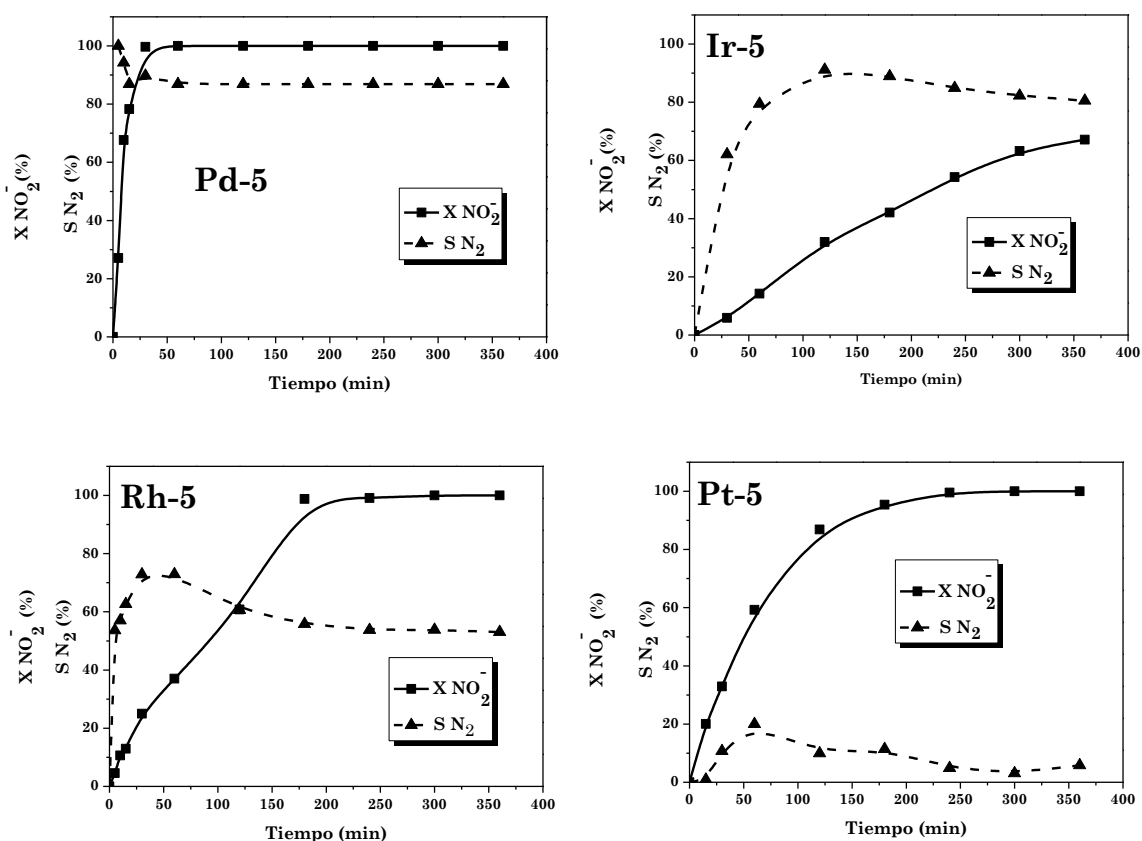


Figura 4.45. Conversión de nitrito y selectividad a N_2 con los catalizadores ensayados ($T=25\text{ }^{\circ}C$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2+CO_2} = 250\text{ mLN/min}$, $[NO_2^-]_0=100\text{ mg/L}$, $[cat]=0,64\text{ g/L}$).

La Tabla 4.26 recoge los valores de velocidad inicial, asumiendo una cinética de pseudo-primer orden, y la selectividad a N₂, para los cuatro catalizadores. Como puede verse, el catalizador de Pd proporcionó una mayor selectividad a N₂ (86,9%) seguido del de Ir. Los catalizadores de Pt y Rh condujeron a bajas selectividades a N₂. La alta selectividad a N₂ del Pd justifica que hasta ahora haya sido el metal más utilizado para la reducción de nitrito. Los resultados de actividad y selectividad a N₂ difieren con respecto a los obtenidos por otros autores trabajando con catalizadores soportados sobre alúmina o carbón empleando H₂ en los que el Pt es más activo que el Pd y la selectividad a N₂ disminuye en el orden Pd>Pt>Ir≈Rh (Hörold et al., 1993).

Tabla 4.26. Valores de conversión de nitrito, velocidad inicial y selectividad a H₂ con los catalizadores ensayados.

Cat.	pH	X _{NO₂} (%)	S _{N₂} (%) (100% conv. nitrito)	S _{N₂} (%) (50% conv. nitrito)	Velocidad inicial (mmol NO ₂ · min ⁻¹ ·g cat ⁻¹)	Velocidad inicial (mmol NO ₂ · min ⁻¹ ·g metal ⁻¹)	r ²
Ir-5	6,4	67	80,4 (66%)	87,3	0,86·10 ⁻²	17,28·10 ⁻²	0,99
Pd-5	5,2	100	86,9	91,3	27,31·10 ⁻²	5,84	0,97
Pt-5	8,3	100	5,9	1,6	3,77·10 ⁻²	78,90·10 ⁻²	0,99
Rh-5	8,0	100	53,1	61,7	2,40·10 ⁻²	47,15·10 ⁻²	0,99

Los resultados obtenidos muestran un descenso de la selectividad a N₂ con el aumento de la conversión de nitrito, en consonancia con los trabajos de otros autores con catalizadores de Pd/Al₂O₃, en los que, además, se ha observado la mayor selectividad a N₂ y mayor actividad a pH ácido (Hörold et al., 1993, Vorlop y Prüsse, 1999).

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador de Pd para los ensayos de reducción de nitrato al ser el metal más activo y el que proporciona una menor selectividad a amonio, es decir, mayor a N₂ (Figura 4.45).

4.5.3. Reducción catalítica de nitrato

A continuación se describe el uso del catalizador anteriormente seleccionado, Pd-5, para la reducción de nitrato, así como el empleo de catalizadores bimetalicos y el efecto de la introducción de CO₂ en la corriente de gas junto al H₂. Se evaluó en primer lugar la actividad de la arcilla pilareada utilizada como soporte, observándose que la misma resulta despreciable.

- Reducción de nitrato con Pd-5

Se estudia a continuación la reducción de NO₃⁻ utilizando el catalizador Pd-5 con una mezcla 50% v/v de H₂ y CO₂. Este catalizador resultó activo en la reducción de nitrato, obteniéndose una conversión del 64% y una selectividad hacia N₂ del 58% tras 6 horas de reacción. Este proceso se ha descrito anteriormente en la bibliografía, empleando un catalizador monometálico de Pd soportado en Al-PILC ([Ranga Rao y Mishra, 2007](#)), con el que la reducción de nitrato se produce debido a que el Pd impregnado interacciona con el Fe presente en la arcilla, cuyo contenido era de un 3,8 % en peso.

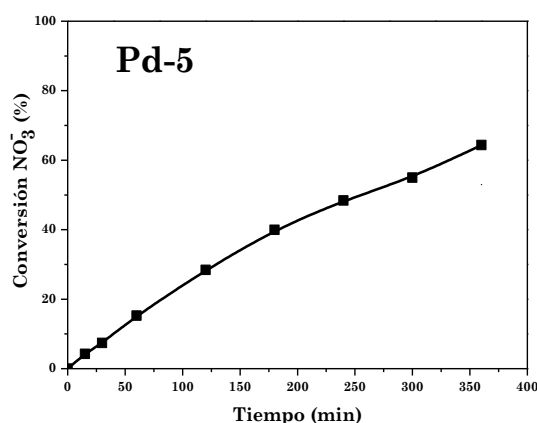


Figura 4.46. Conversión de nitrato con Pd-5 (T=25 °C, P=1 atm, Q_{H₂+CO₂} = 250 mLN/min, [NO₂]₀=100 mg/L, [cat]= 0,64 g/L).

- Efecto de la introducción de CO₂ en la corriente de gas reductor

Previamente al estudio de los catalizadores bimetálicos para este proceso se investiga el efecto del empleo de mezclas H₂/CO₂ con objeto de acidificar el medio de reacción. Con ello se logra disminuir la selectividad a NH₄⁺ y mejorar la actividad catalítica ya que la presencia de iones OH⁻, que compiten con el nitrito por los centros activos (Sakamoto et al., 2006), favorece la formación de NH₄⁺. La presencia de éste en vez de amoníaco a pH ácido evita, a su vez, el envenenamiento de la superficie metálica (Maxted y Biggs, 1957). Para realizar este estudio se empleó el catalizador bimetálico Pd/Cu (5-2,5), al ser este sistema uno de los más utilizados en la bibliografía.

La actividad aumentó considerablemente al emplear la corriente formada por H₂/CO₂, alcanzándose conversión total de nitrato en 3 horas de reacción, mientras que en el experimento con H₂ se alcanzó una conversión del 50%, tal y como se observa en la Figura 4.47. La conversión y selectividad empleando únicamente H₂ son similares a las obtenidas por otros autores con Pd/Cu sobre Al-PILC (Ranga Rao y Mishra, 2007). La selectividad a N₂, a una conversión de nitrato del 50%, aumentó a su vez de un 68 a un 89% al introducir CO₂ conjuntamente con el H₂. Un aspecto a destacar es la ausencia de NO₂⁻ en el medio de reacción cuando se emplea CO₂, lo que indica un incremento sustancial de la velocidad de desaparición de este intermedio. En anteriores trabajos se ha descrito el aumento en la selectividad a N₂ al introducir CO₂ (Pintar et al., 1998, Gao et al., 2003), así como mejoras en la actividad empleando catalizadores de Pd/Cu (Maia et al., 2007). Los valores de velocidad inicial para este catalizador se recogen en la Tabla 4.27.

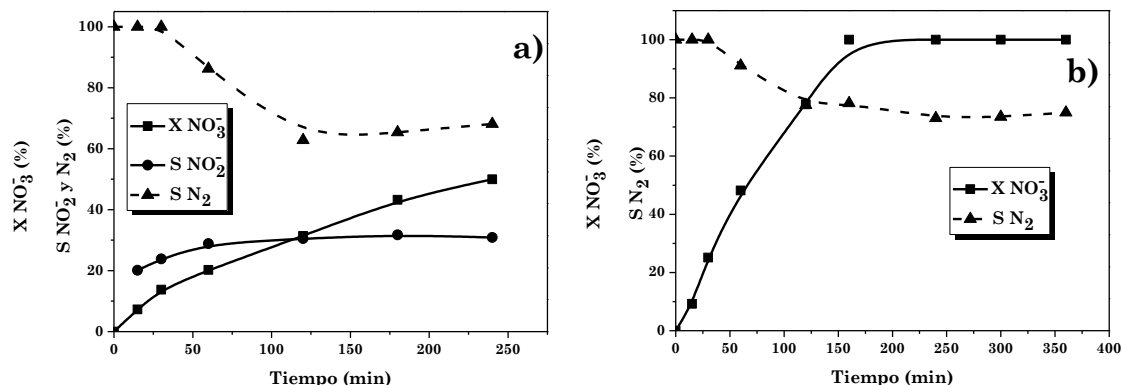


Figura 4.47. Conversión de nitrato y selectividad a N_2 con Pd/Cu (5-2,5) empleando **a)** H_2 o **b)** mezcla H_2/CO_2 ($T=25\text{ }^\circ C$, $P=1\text{ atm}$, Q_{H_2} o $Q_{H_2+CO_2} = 250\text{ mL/min}$, $[NO_3^-]_0=100\text{ mg/L}$, $[cat]=0,64\text{ g/L}$).

Tabla 4.27. Conversión de nitrato, selectividad a N_2 y velocidades iniciales en la reducción de nitrato con diferentes catalizadores y composiciones de la mezcla H_2/CO_2 .

	Composición mezcla H_2/CO_2 (%)	pH _f	X NO_3^- (%) (6h)	S_{N_2} (%) (100% conv NO_3^-)	S_{N_2} (%) (50% conv NO_3^-)	Velocidad inicial (mmol/ min·g _{cat})	Velocidad inicial (mmol/ min·g _{metal})	r ²
Pd/Cu (5-2,5)	100 H_2	-	50	-	68	$0,93 \cdot 10^{-2}$	$15,53 \cdot 10^{-2}$	0,97
	50 H_2	7,5	100	75	88,9	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$47,43 \cdot 10^{-2}$	0,99
	50 CO_2							
Pd/In (5-2,5)	90 H_2 , 10 CO_2	7	100	53,4	91,2	$4,32 \cdot 10^{-2}$	$67,84 \cdot 10^{-2}$	0,99
	50 H_2 , 50 CO_2	5,2	100	87,8	85,9	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$38,48 \cdot 10^{-2}$	0,99
	10 H_2 , 90 CO_2	6	100	75	76	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$20,23 \cdot 10^{-2}$	0,99

Se ha estudiado el efecto de la proporción de CO_2 en la corriente de H_2/CO_2 alimentada (10:90, 50:50 y 90:10 v/v, $Q_{total}=250\text{ mL/min}$) con el catalizador Pd/In (5-2,5), que ha sido utilizado ampliamente en la bibliografía en esta reacción. Los resultados se muestran en la Figura 4.48. La Tabla 4.27 recoge los valores de conversión de NO_3^- , velocidad inicial y selectividad a N_2 . Tal y como se describe en la bibliografía, la presencia de iones HCO_3^- y de K^+ pueden afectar a la velocidad de la reacción (Martí, 2011). La mayor selectividad a N_2 se da con la mezcla H_2/CO_2 50:50 v/v. Una proporción de

CO₂ superior o inferior a ésta no incrementó la selectividad a N₂ aunque la actividad catalítica sí se vio afectada, hecho que puede estar relacionado con la competencia entre NO₃⁻, NO₂⁻ y el HCO₃⁻ generados sobre los centros activos Pd-In (Pintar et al., 1998). En anteriores trabajos se ha observado un comportamiento similar, alcanzándose los valores más altos de actividad y selectividad a H₂ para una corriente H₂/CO₂ de composición 20:80 v/v (Devadas et al., 2011) con Pd/CeO₂.

En base a los resultados obtenidos se seleccionó la mezcla H₂/CO₂ 50:50 v/v para llevar a cabo los siguientes experimentos.

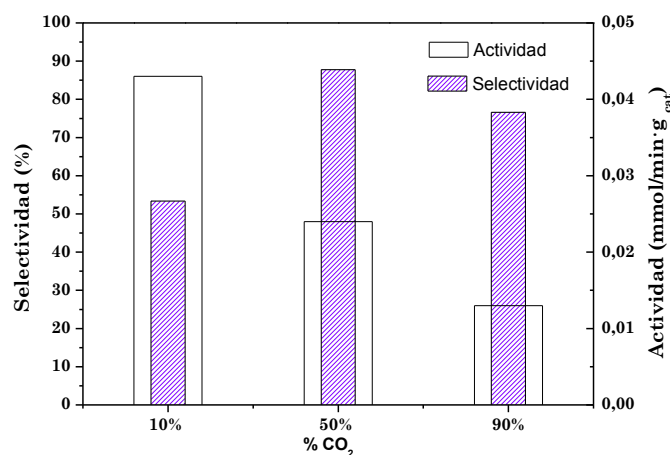


Figura 4.48. Selectividad a N₂ y actividad del catalizador Pd/In (5-2,5) en la reducción de nitrato para diferentes composiciones de la mezcla H₂/CO₂.

Una vez seleccionada la proporción óptima de la mezcla H₂/CO₂ se utilizó ésta para llevar a cabo ensayos con catalizadores bimetálicos con un 5% de Pd y otros metales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.49. El catalizador Pd/Sn (5-2,5) fue el más activo en la eliminación de nitrato mientras que Pd/In (5-2,5) proporcionó la mayor selectividad a N₂ tras 6 h de reacción (87,8%). La cantidad de nitrito producida fue muy baja en todos los ensayos, no siendo detectado o siéndolo en muy bajas concentraciones. El catalizador Pd/Y (5-2,5) convirtió la totalidad del nitrato y dio lugar a una selectividad a N₂ del 80,8 %. Empleando este último catalizador, tras la primera hora de ensayo, puede apreciarse un cambio en la tendencia de la

eliminación de nitrato al suavizarse la pendiente, lo que puede estar relacionado con el incremento del pH del medio. El catalizador Pd/Ag (5-2,5) convirtió apenas un 31,5 % del nitrato. Por otra parte, su preparación requirió sucesivas impregnaciones debido a que este metal precipita en presencia de cloruro.

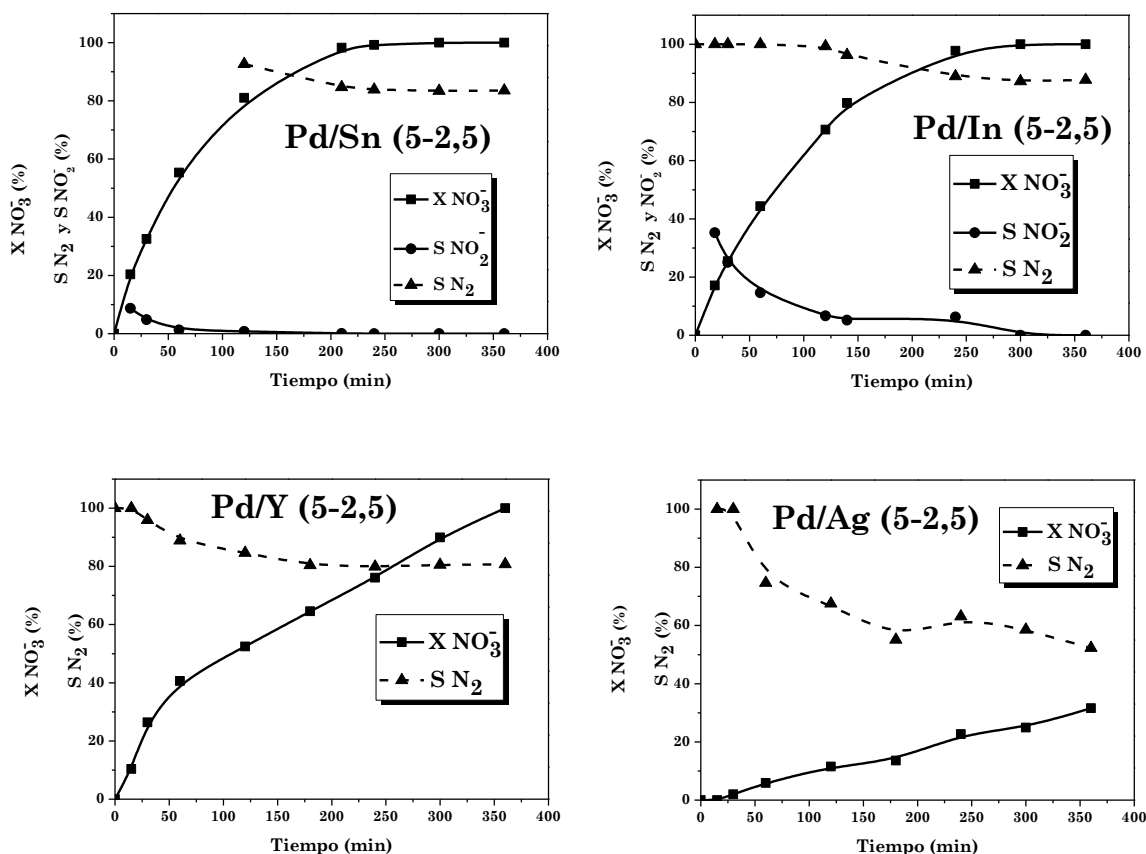


Figura 4.49. Conversión de nitrato y selectividad a N_2 con catalizadores bimetalógicos con 5% de Pd ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2+\text{CO}_2} = 250\text{ mLN/min}$, $[\text{NO}_3^-]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=0,64\text{ g/L}$).

En la Figura 4.50 se muestran los resultados de los experimentos con catalizadores con 1% de Pd con la misma relación molar Pd/Me=2 que la anteriormente empleada. Se ensayaron catalizadores con Cu, Sn e In. El catalizador Pd/Sn fue el más activo de los tres, alcanzándose una conversión de nitrato del 63 % tras 6 horas.

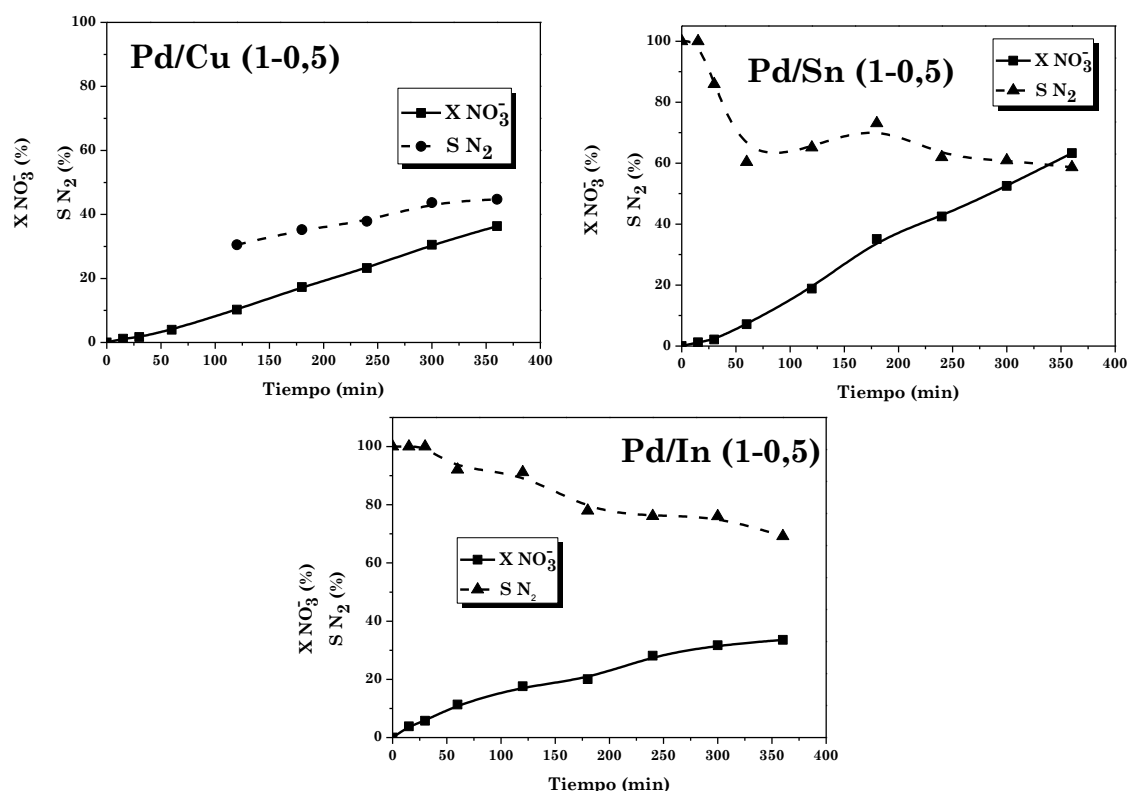


Figura 4.50. Conversión de nitrato y selectividad a N₂ con catalizadores bimetalicos con 1% de Pd (T=25 °C, P=1 atm, Q_{H₂+CO₂}= 250 mLN/min, [NO₃⁻]₀=100 mg/L, [cat]= 0,64 g/L).

La Tabla 4.28 recoge los valores de selectividad a N₂ con estos tres catalizadores, comparados a un 20% de conversión de nitrato. Pd/In (1-0,5) condujo a un valor máximo de selectividad a N₂ del 77%. Como puede verse, los valores de selectividad a N₂ son inferiores a los obtenidos con los catalizadores con un 5% de Pd, lo que puede estar relacionado con la mayor cantidad, en proporción, de Fe estructural de la arcilla interactuando con las fases activas introducidas. El Fe tiene un efecto negativo en la producción de N₂ en este proceso al generar una mayor selectividad a amonio, como se ha podido ver con el catalizador Pd-5. Se obtuvieron valores de velocidad inicial por gramo de metal parecidos para los catalizadores con un 1% y un 5% de Pd, salvo para el catalizador de Pd/Sn, en el que el valor de la velocidad fue más del doble con el segundo.

Tabla 4.28. Valores de conversión de nitrato, selectividad a N₂ y velocidad inicial con los catalizadores ensayados.

Catalizador	Gases	pH _f	X NO ₃ ⁻ (%) (6h)	S. N ₂ (%) 100% Conv NO ₃ ⁻	S. N ₂ (%) 50% o 20% Conv NO ₃ ⁻	Velocidad inicial (mmol/min·g _{cat})	Velocidad inicial (mmol/min·g _{metal})	r ²
Pd-5	H ₂ + CO ₂	6,1	64	-	46,9 (50%)	0,71 · 10 ⁻²	14,17 · 10 ⁻²	0,99
Pd/Sn (5-2,5)		4,87	100	83,5	94,9 (50%)	3,36 · 10 ⁻²	55,18 · 10 ⁻²	0,99
Pd/In (5-2,5)		5,2	100	87,8	87,8 (50%)	2,45 · 10 ⁻²	38,48 · 10 ⁻²	0,99
Pd/Ag (5-2,5)		7	31,5	-	-	3,03 · 10 ⁻⁴	4,05 · 10 ⁻³	0,99
Pd/Y (5-2,5)		6	100	80,8	84,7 (50%)	2,27 · 10 ⁻²	30,37 · 10 ⁻²	0,99
Pd/Cu (1-0,5)	H ₂ + CO ₂	5,3	36	-	38 (20%)	0,17 · 10 ⁻²	12,56 · 10 ⁻²	0,98
Pd/Sn (1-0,5)		5,9	63	-	66 (20%)	0,303 · 10 ⁻²	20,84 · 10 ⁻²	0,96
Pd/In (1-0,5)		6,2	33	-	77 (20%)	0,405 · 10 ⁻²	30,68 · 10 ⁻²	0,98

- Efecto del soporte

Con el objetivo de eliminar la interacción de metales presentes en el soporte, como el Fe, que puedan interactuar con los impregnados, disminuyendo la velocidad de la reacción catalítica y la selectividad a N₂, se empleó bentonita tratada previamente con ácido y pilareada con aluminio. Los resultados alcanzados se muestran en la Figura 4.51. Se puede apreciar una mayor velocidad en la conversión de nitrato con respecto a los ensayos precedentes, salvo para Pd/Cu (5-2,5), que mantuvo una actividad semejante. La selectividad a N₂ se mantuvo en valores cercanos al 80%, siendo el catalizador de Sn el que consiguió el valor más alto (81%), además de ser el más activo. Como puede verse en la Tabla 4.29, los valores de velocidad inicial son superiores a los obtenidos anteriormente con el catalizador no tratado con ácido. Sin embargo, la selectividad a N₂ disminuye,

posiblemente debido a la variación en la morfología de las nanopartículas (Yoshinaga et al., 2002) o de la carga superficial del soporte.

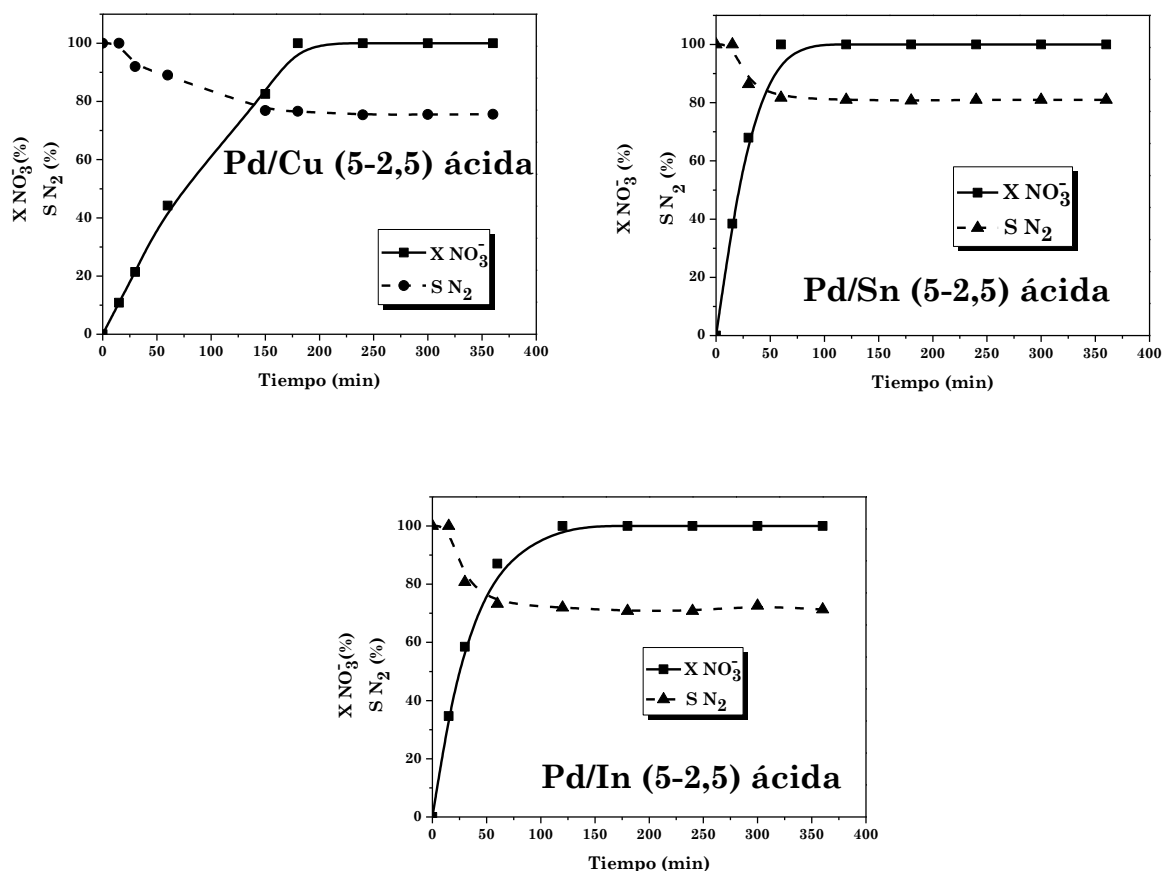


Figura 4.51. Conversión de nitrato y selectividad a N_2 con catalizadores bimetalícos soportados en arcilla tratada con ácido ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2+\text{CO}_2}=250\text{ mLN/min}$, $[\text{NO}_3^-]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=0,64\text{ g/L}$).

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de la reducción de nitrato empleando los catalizadores que mejores resultados arrojaron, Pd/Sn y Pd/In, empleando una bentonita natural como arcilla de partida para el proceso de pilareamiento con Al (anteriormente se empleó una bentonita comercial purificada en la preparación de Al-PILC). En la Figura 4.52 se puede apreciar que el catalizador Pd/Sn (5-2,5) condujo a los mejores resultados, con una alta actividad en la eliminación de nitrato y una selectividad a N_2 del 81% tras 6 h de reacción. Estos valores de selectividad a N_2 son similares a los obtenidos anteriormente para el soporte tratado con ácido e inferiores a los alcanzados con los catalizadores preparados a partir de bentonita

comercial. Los valores de conversión de nitrato, selectividad a N_2 y velocidades iniciales se recogen en la Tabla 4.29.

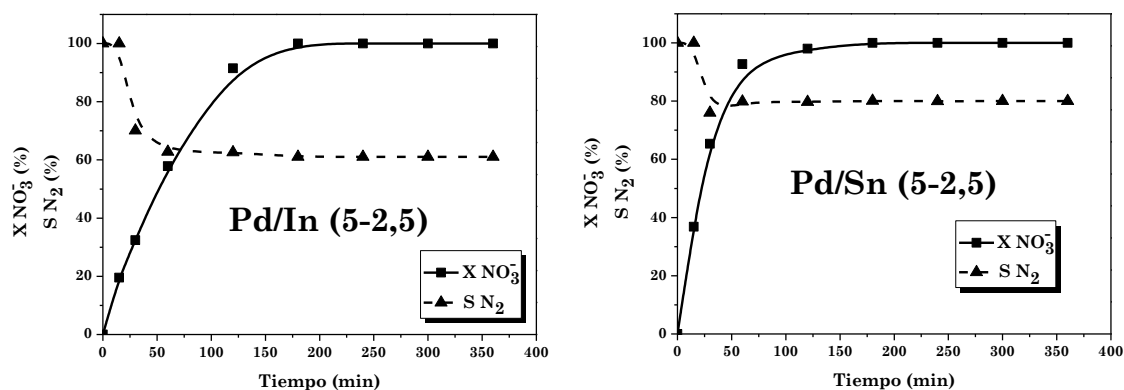



Figura 4.52. Conversión de nitrato y selectividad a N_2 con catalizadores bimetalicos soportados en bentonita natural pilareada ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2+CO_2} = 250\text{ mLN/min}$, $[NO_3^-]_0=100\text{ mg/L}$, $[cat]=0,64\text{ g/L}$).

Tabla 4.29. Valores de conversión de nitrato, selectividad a N_2 y velocidades iniciales en la reducción de nitrato empleando bentonita comercial tratada con ácido y bentonita natural como soportes.

Catalizador	$X NO_3^-$ (%) (6h)	S_{N_2} (%) 100% Conv NO_3^-	S_{N_2} (%) 50% Conv NO_3^-	Velocidad inicial (mmol/min·g _{cat})	Velocidad inicial (mmol/min·g _{metal})	r^2
Pd/Cu (5-2,5) ácida	100	76	86	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$33,41 \cdot 10^{-2}$	0,99
Pd/Sn (5-2,5) ácida	100	81	94	$9,74 \cdot 10^{-2}$	1,29	0,99
Pd/In (5-2,5) ácida	100	72	83	$8,68 \cdot 10^{-2}$	1,15	0,99
Pd/Sn (5-2,5) Bent. natural	100	81	89	$9,07 \cdot 10^{-2}$	1,21	0,99
Pd/In (5-2,5) Bent. natural	100	62	68	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$48,93 \cdot 10^{-2}$	0,99

A scanning electron micrograph (SEM) showing a textured surface of layered clay. Numerous small, dark, spherical nanoparticles of iron (Fe) are visible, some resting on the surface and others partially embedded within the layers. The clay surface has a complex, porous appearance with various ridges and valleys.

Este sedimento es el colorante; se seca al sol, se cuele en una bolsa de cáñamo, se le da luego la forma de ruedecillas que se endurecen poniéndolas en platos sobre las brasas..

Sobre la manera de preparar el colorante azul maya con arcilla.
Francisco Hernández de Toledo. Historia Natural de Nueva España. 1571-1577.

5 Resultados de los experimentos de oxidación avanzada. Discusión

Imagen. Nanopartículas de Fe sobre arcilla pilareada.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en la oxidación catalítica de 4-CP y de aguas residuales de la industria cosmética con H_2O_2 , empleando arcillas pilareadas. Algunos trabajos anteriores han tratado la oxidación de 4-CP mediante arcillas pilareadas con Ti (Pichat et al., 2005), Fe (Arsene et al., 2010) o mezclas Al/Fe (Catrinescu y Teodosiu, 2007, Molina et al., 2010, Catrinescu et al., 2011). Previamente se ha podido comprobar, utilizando arcillas con pilares mixtos Al/Fe y Zr/Fe, que éstos catalizan la descomposición del H_2O_2 a radicales $\cdot\text{OH}$ y O_2 , respectivamente (Molina et al., 2006). En este trabajo se ha utilizado únicamente el sistema AlFe, ya que el O_2 carece prácticamente de poder oxidante en las condiciones de operación ensayadas.

Por otro lado, se ha estudiado también la propia bentonita de partida, calcinada a varias temperaturas, como catalizador en la oxidación de 4-CP, para conocer la actividad de la misma, ya que este material incluye de forma natural Fe en su estructura.

Se estudia también la oxidación catalítica de anilina y de su principal producto de hidrólisis, ciclohexanona. Para ello se emplearán catalizadores heterogéneos con Fe o Ti, introducidos en la arcilla mediante pilareamiento o impregnación, e incorporando Pd cuando se analice su posible empleo en procesos combinados de HDC y oxidación.

5.1. Oxidación catalítica de 4-CP con AlFe25 y AlFe70

Los resultados de los análisis de DRX, porosidad y TXRF de los catalizadores AlFe25 y AlFe70 se muestran en la Tabla 5.1. Ambos presentaron valores similares de espaciado basal, así como de área superficial, conteniendo el primero un porcentaje de Fe algo mayor.

Tabla 5.1. Espaciado basal, área superficial y contenido en hierro de los catalizadores AlFe25 y AlFe70.

Catalizador	d_{001} (nm)	Área superficial (m ² /g)	Fe (%)
AlFe25	1,78	236	7,2
AlFe70	1,76	230	6,7

Como puede verse en la Figura 5.1, se alcanzó una conversión completa de 4-CP en los ensayos de oxidación de este compuesto con ambos catalizadores, consiguiendo su desaparición completa al cabo de 1 h con AlFe25, así como una mayor reducción de COT (70%, frente al 45% de AlFe70). Paralelamente se observa una mayor lixiviación de Fe (2 mg/L frente a los 0,5 mg/L en la fase líquida, tras 4 horas de ensayo). Este último resultado puede tener alguna influencia en la actividad catalítica al dar lugar a contribución homogénea en el proceso de oxidación. La cantidad de Fe lixiviada representa alrededor del 1 % del Fe inicialmente presente en AlFe25. Se seleccionó este último catalizador para llevar a cabo los siguientes experimentos.

A continuación se estudió el efecto de la cantidad de hierro en el catalizador AlFe25 variando la relación molar Fe/(Al+Fe) (0,05, 0,1 y 0,15), lo que da lugar a contenidos en Fe medidas experimentalmente de 4,03%, 7,2% y 7,4% en peso, respectivamente. Como se observa en la Figura 5.1 la actividad catalítica aumenta con el contenido en Fe, aunque se obtienen resultados muy similares con los tres catalizadores. En todos los casos se consigue conversión total de 4-CP en la primera hora de reacción, con conversiones de H₂O₂ entre 64% y 74% y reducciones de COT entre 64% y 68%. La cantidad

de hierro lixiviado apenas sufrió variación, obteniéndose valores cercanos a 2 mg/L en el líquido.

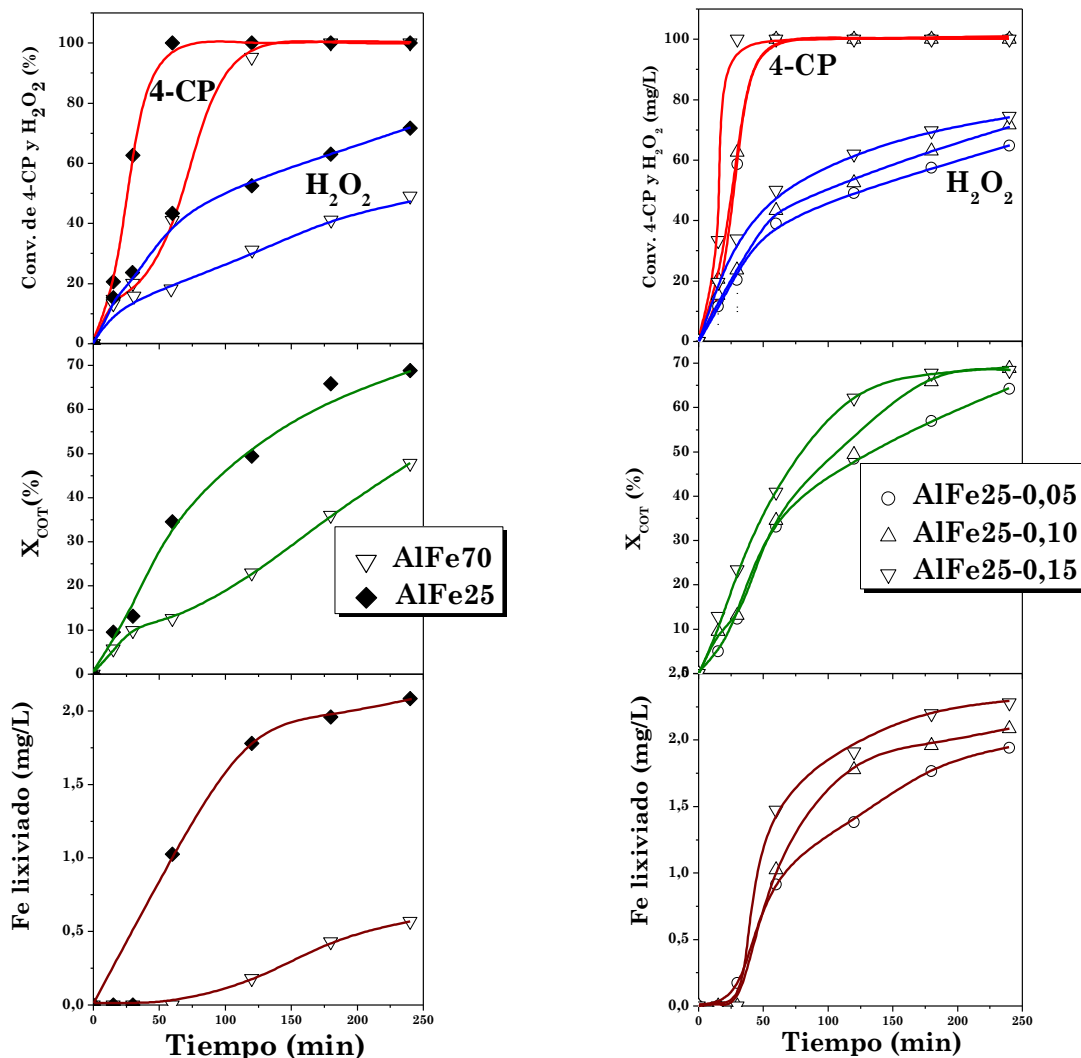


Figura 5.1. Oxidación de 4-CP con a) AlFe25 y AlFe70 y b) AlFe25 con diferentes cantidades de Fe (40 °C, V=400 mL, [cat]=0,5 g/L, [4-CP]₀= 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 500 mg/L).

Se seleccionó el catalizador AlFe25 con una relación Fe/(Fe+Al) de 0,1 para estudiar el efecto de la temperatura en el intervalo 30-50 °C. Como puede observarse en la Figura 5.2 un aumento de temperatura favorece la actividad catalítica al promover una mayor formación de radicales $\cdot OH$, siendo más acusado el efecto entre 30 y 40 °C, con 43 y 69% de reducción de COT, respectivamente, al cabo de 4h de reacción.

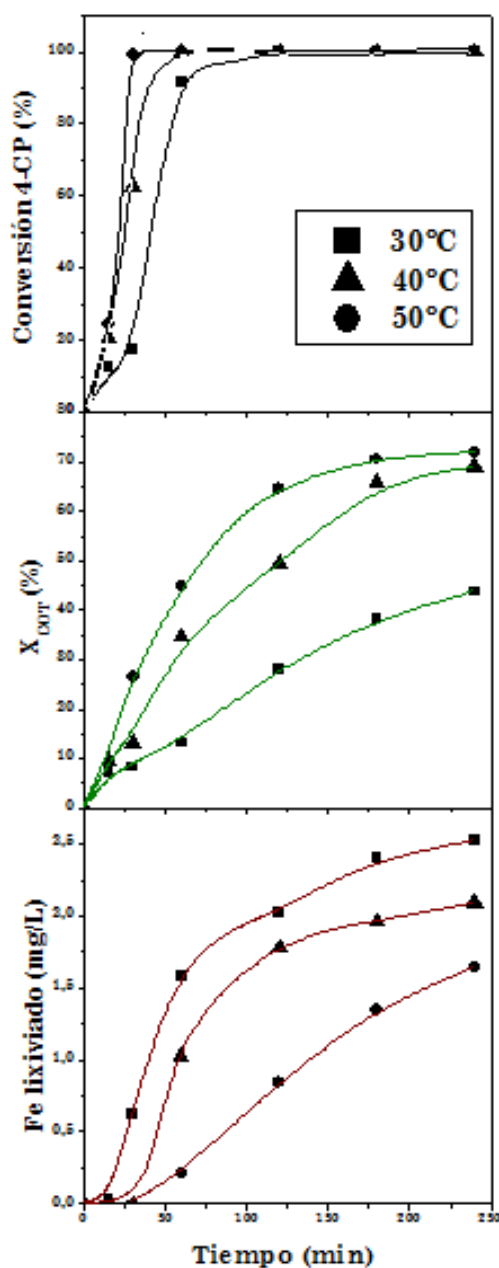


Figura 5.2. Efecto de la temperatura en la oxidación de 4-CP con AlFe25 ($V=400$ mL, $[cat]=0,5$ g/L, $[4-CP]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L).

Entre los productos identificados, se constató la presencia de intermedios como 4-clorocatecol, catecol, hidroquinona, benzoquinona y 2,4-DCP. Como productos finales se identificaron ácidos carboxílicos de cadena corta, como acético, fórmico, maleico, malónico y oxálico. Otros trabajos acerca de la oxidación catalítica heterogénea con H_2O_2 empleando arcillas pilareadas con Fe han identificado diversos intermedios aromáticos clorados (Figura 5.3): clorohidroquinona, 2,4-DCP, diclorocatecol y 5-cloro-1,2,4-benzenotriol

(Catrinescu et al., 2011), algunos de los cuales también han sido detectados en el presente trabajo.

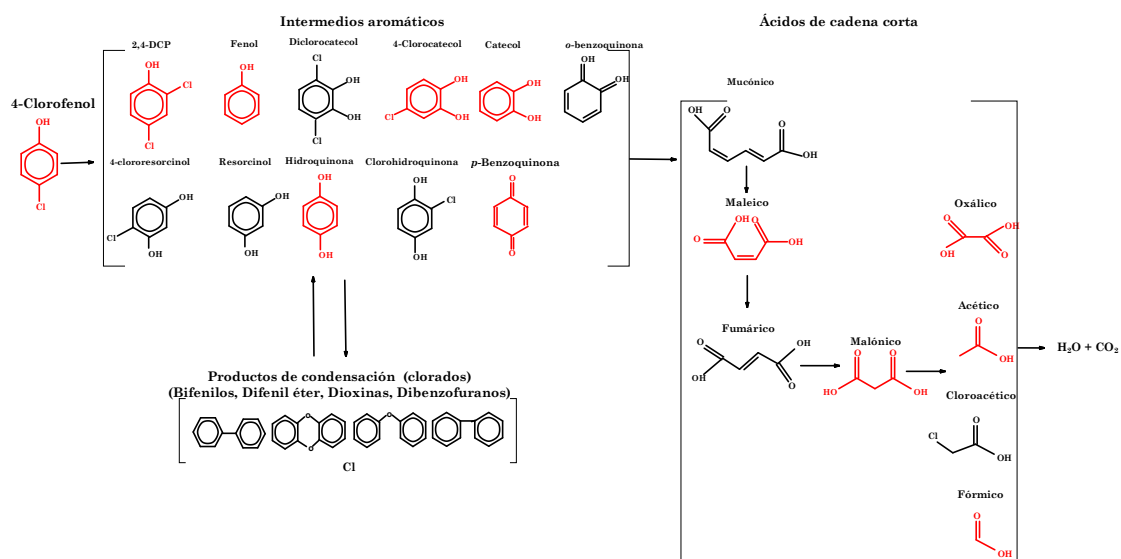


Figura 5.3. Esquema de la oxidación en fase acuosa de 4-CP, con H₂O₂ y arcillas pilareadas. En rojo se representan los compuestos identificados en este trabajo.

Como consecuencia del incremento de la temperatura de reacción se produce una mayor lixiviación de Fe, como se pone de manifiesto relacionando el COT convertido y la cantidad de Fe lixiviado (Figura 5.4). Este hecho puede atribuirse a la presencia de ácido oxálico (Zazo et al., 2006), cuya concentración aumenta conforme avanza la oxidación química, acumulándose en el efluente final, al ser refractario a dicho tratamiento (apartado 6.2).

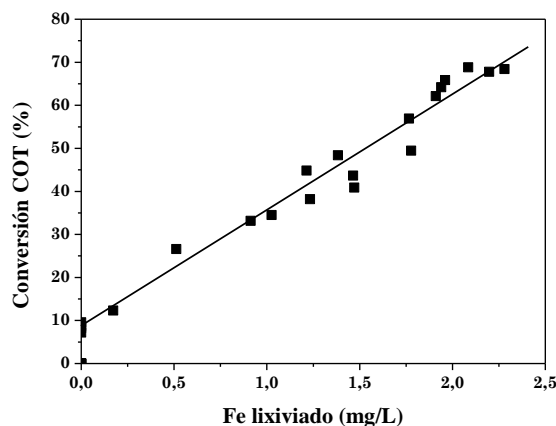


Figura 5.4. Evolución del COT frente al Fe lixiviado.

5.2. Oxidación catalítica de aguas residuales de la industria cosmética con AlFe25.

Los efluentes industriales de la industria cosmética se caracterizan por contener altas cantidades de DQO, sólidos en suspensión, grasas, aceites y detergentes (Apfel, 1972, Ritter, 1989, Meiners, 1994). Se seleccionó el catalizador AlFe25 para tratar mediante oxidación con H_2O_2 este tipo de aguas residuales, cuyas características se recogen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Caracterización de las aguas residuales industriales tratadas.

Parámetro	Valores
DQO (mg/L)	4.200
COT (mg/L)	1.200
DBO ₅ (mg/L)	920
DBO ₅ /DQO	0,22
pH	7,5
Conductividad (μS)	2.326

Se realizaron ensayos a 90 °C durante 4 h, analizando la conversión de DQO para determinar la influencia de la concentración de catalizador y de la relación H_2O_2 /DQO. Los experimentos se realizaron empleando una dilución 1/10 del agua residual, excepto en el estudio de la relación H_2O_2 /DQO.

La introducción de una mayor cantidad de Fe condujo a un aumento considerable en la conversión de H_2O_2 y DQO, así como a una mayor cantidad de Fe lixiviado (Figura 5.5) que, sin embargo, fue la mitad de la medida en los estudios de oxidación de 4-CP, independientemente de la cantidad de Fe introducida en el catalizador.

Por otro lado, un aumento en la concentración de catalizador produjo una leve mejoría en la eliminación de DQO, como puede verse en la Figura 5.5.

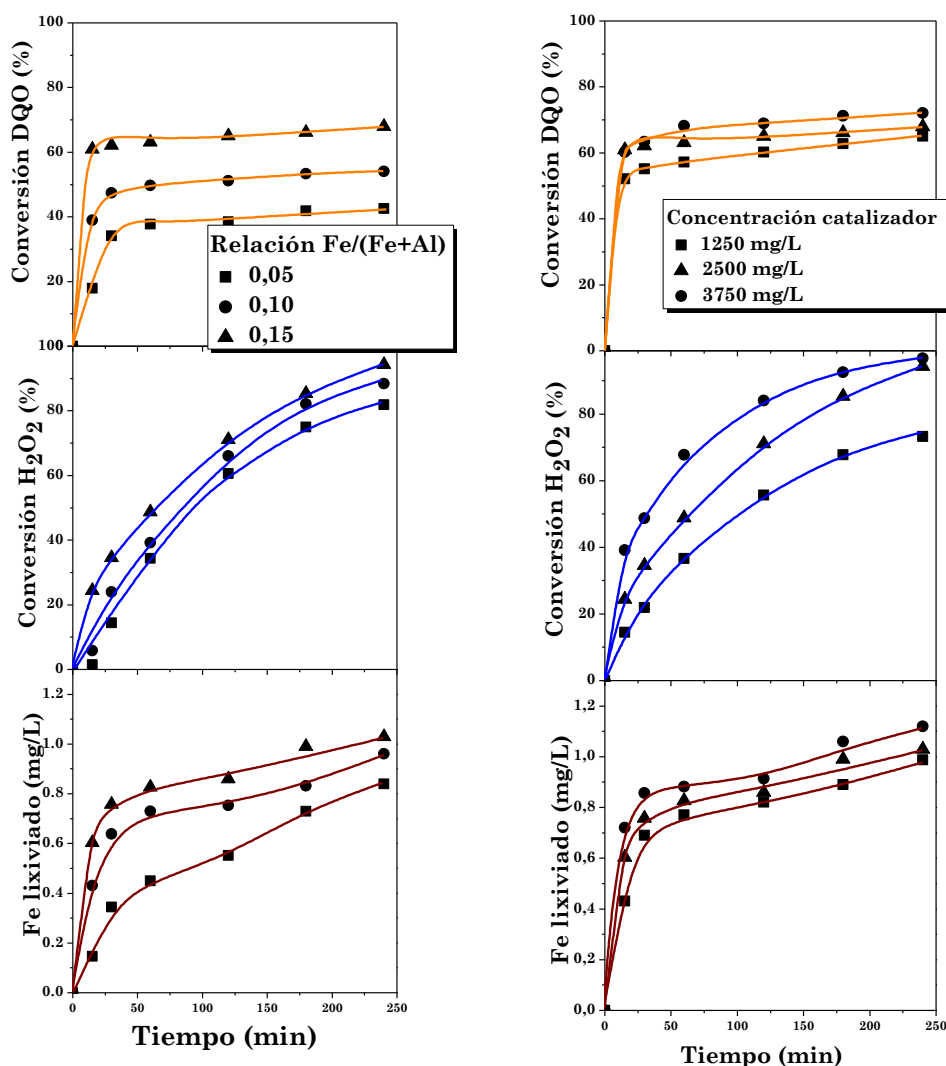


Figura 5.5. Oxidación de aguas residuales de la industria cosmética con H₂O₂ y AlFe25, empleando distintas cantidades de Fe y de catalizador (90 °C, V=400 mL, razón mástica H₂O₂/DQO estequiométrica).

Se seleccionó el catalizador con una relación Fe/(Fe+Al) de 0,15 para examinar la influencia sobre el proceso de la relación mástica H₂O₂/DQO. Ésta fue estudiada en el intervalo 0,5-2 veces la dosis estequiométrica de H₂O₂ (2,12 g H₂O₂/g DQO). Como se muestra en la Figura 5.6, un incremento de esta relación produce una mayor eliminación de DQO, desde el 50 al 80 %, con conversiones de H₂O₂ entre 84 y 98%.

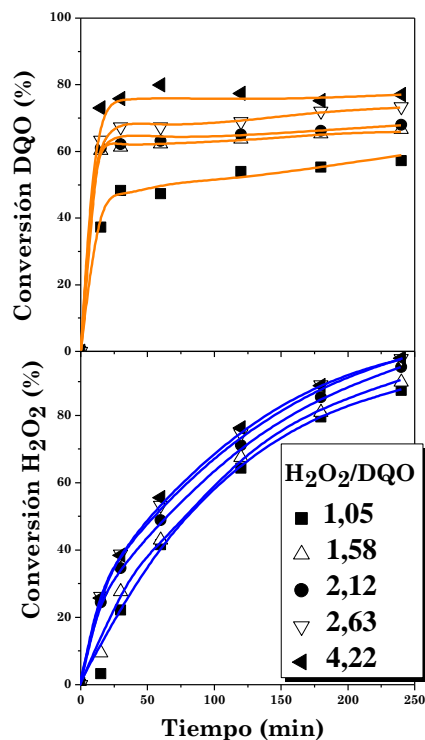


Figura 5.6. Efecto de la razón másica H₂O₂/DQO en la oxidación de aguas residuales industriales (90 °C, V=400 mL, [cat]= 2.500 g/L).

5.3. Oxidación catalítica de 4-CP con bentonita calcinada a alta temperatura

La utilización directa de arcilla calcinada como catalizador puede presentar algunas ventajas, ya que una calcinación a alta temperatura destruye la carga superficial de la arcilla, por lo que ésta sedimenta rápidamente, facilitando su separación al no existir cargas de repulsión interpartícula. A esto hay que añadir el menor coste frente a los catalizadores a base de arcillas pilareadas. Se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura porosa y el Fe estructural (3,85 % en peso) de la bentonita comercial (Fisher) tras un tratamiento térmico a 400 y 800 °C.

La caracterización del material calcinado resultante se ha llevado a cabo mediante estudios de lixiviación de Fe, análisis de DRX, XPS y estructura porosa mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂.

En la Figura 5.7 se muestran los análisis de DRX, en los que puede apreciarse un desplazamiento del pico correspondiente al plano 001 desde $\approx 12,6 \text{ \AA}$ en las arcillas no calcinadas hasta $9,8 \text{ \AA}$ en las calcinadas debido al colapso de la estructura, generándose, sin embargo, estructuras de mayor tamaño, como indican los picos a $4,4$ y $4,7^\circ$. Los datos recogidos en la Tabla 5.3 muestran que la cantidad de hierro en superficie aumenta tras la calcinación de la arcilla, como puede verse de los valores de la relación Fe/Si obtenidos por XPS, mientras que se observa una sensible disminución del área BET.

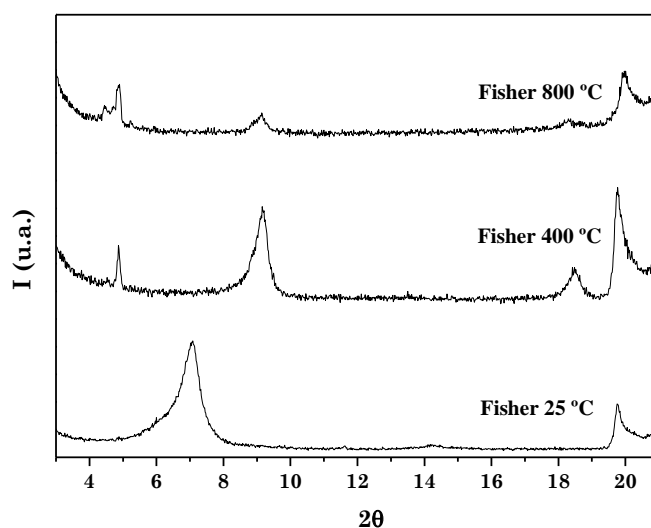


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X de la bentonita Fisher sin calcinar y calcinada a 400 y 800 °C.

Tabla 5.3. Valores de espaciado basal, área BET y contenido superficial de Fe de la bentonita original y calcinada a diferentes temperaturas.

Catalizador	d_{001} (nm)	Área superficial (m ² /g)	Rel. Atom. (Fe/Si)	Δ Fe superficial (%)
Bentonita	1,2	34	0,015	-
400°C	0,98	16	0,017	12
800 °C	0,98	5	0,021	29

Se examinó el tiempo de sedimentación en agua, tanto de la bentonita de partida como de la calcinada a 800 °C, observándose una rápida sedimentación de esta última (Figura 5.8).

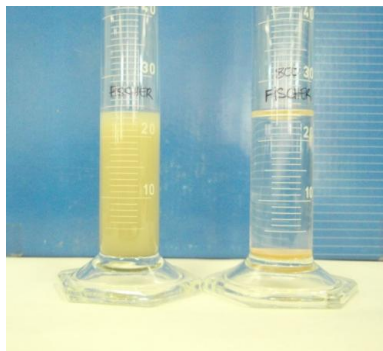


Figura 5.8. Bentonita comercial en suspensión y sedimentación de bentonita calcinada a 800 °C tras 15 minutos.

En las bentonitas utilizadas como material de partida existe Fe estructural en estado de oxidación (III) y (II), este último accesible en el espacio interlamilar. Esto ha podido comprobarse añadiendo *o*-fenantrolina a una suspensión de bentonita, lo que produce una tinción rojiza de la misma. La presencia de Fe (II) se ha confirmado mediante espectroscopía Mössbauer (apartado 6.3). Por su parte, las bentonitas calcinadas a alta temperatura sufrieron una pérdida de porosidad y una oxidación de todo el hierro al estado (III) (apartado 6.3).

Se llevó a cabo la oxidación catalítica de 4-CP con las bentonitas calcinadas a 400 y 800 °C, en las mismas condiciones antes indicadas. Los resultados se muestran en la Figura 5.9 y en la Tabla 5.4. Como se observa, la lixiviación de Fe en dichos ensayos fue inferior a 1 mg/L. Con la arcilla calcinada a 800 °C la conversión de 4-CP al cabo de 4 h fue prácticamente completa, mientras que la reducción de COT no supera un 22%, muy por debajo de la conseguida con las arcillas pilareadas.

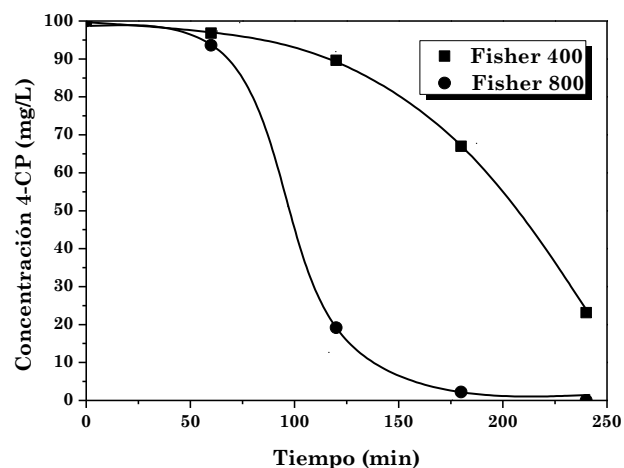


Figura. 5.9. Oxidación de 4-CP con H_2O_2 , empleando bentonita Fisher calcinada a 400 y 800 °C ($T^a=25$ °C, pH=3,5, V=400 mL, $[4-CP]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]_0$ = estequiométrica, $[cat]=1$ g/L).

Tabla 5.4. Conversión de 4-CP, COT y H_2O_2 y cantidad de hierro lixiviado en la oxidación de 4-CP con H_2O_2 , empleando bentonita calcinada ($T^a=25$ °C, pH=3,5, V= 400 mL, $[4-CP]_0= 100$ mg/L, $[H_2O_2]_0$ = estequiométrica, $[cat]=1$ g/L).

Catalizador	Conversión 4-CP (%)	Conversión COT (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Fe lixiviado (mg/L)
Fisher-400	77	6,5	9,2	0,8
Fisher-800	100	22,0	25,3	0,9

5.4. Oxidación de anilina y ciclohexanona con catalizadores bimetálicos sobre arcillas pilareadas

Se ha analizado la oxidación catalítica de anilina en medio acuoso, con H_2O_2 , empleando catalizadores bimetálicos Ti/Pd, Fe/Pd y Fe/Rh. También se ha estudiado la oxidación de ciclohexanona, producto de la hidrólisis de anilina (apartado 4.4).

En la Tabla 5.5 se recogen los valores de área BET de los catalizadores ensayados. Los bimetálicos preparados por impregnación de Al-PILC (Pd/Fe y Rh/Fe) presentan áreas BET sensiblemente menores que el soporte de partida mientras que los obtenidos por impregnación de AlFe25 muestran valores más próximos al del material inicial. El catalizador de Ti presentó el mayor valor de área superficial, superior a $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 5.5. Valores de área superficial de los catalizadores empleados.

Catalizador	Área BET (m^2/g)
Pd/Fe (1-6,5)	89
AlFe25/Pd-1	177
Rh/Fe (1-6,9)	94
AlFe25/Rh-1	176
Pd-1	172
Ti-PILC	312

Se analizaron mediante ICP-MS los citados catalizadores para cuantificar la cantidad de cada metal introducido. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Contenido metálico de los catalizadores empleados en la oxidación de anilina.

Catalizador	Fe (%)	Pd (%)	Rh (%)	Ti (%)
Pd/Fe (1-6,5)	6,5	1,01	-	-
AlFe25/Pd-1	7,9	0,98	-	-
Rh/Fe (1-6,9)	6,9	-	1,1	-
AlFe25/Rh-1	7,8	-	0,96	-
Pd-1	3,8	1,00	-	-
Ti-PILC	3,8	-	-	10

Mediante microscopía electrónica (TEM) pudo observarse una alta dispersión metálica así como la interacción entre nanopartículas de Fe y Pd en el catalizador Pd/Fe (1-6,5). La Figura 5.10 muestra algunas micrografías del mismo.

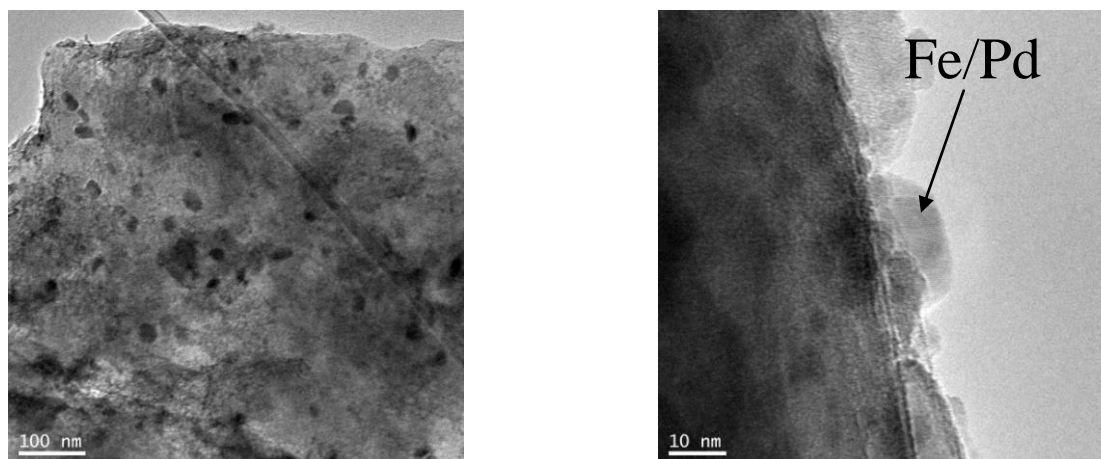


Figura 5.10. Micrografías de TEM del catalizador Pd/Fe (1-6,5).

La oxidación de anilina a 25 °C con los catalizadores bimetálicos sintetizados dio lugar a conversiones de este compuesto en torno al 30% (Tabla 5.7). Se consiguió eliminar entre un 10 y un 14% de COT, con conversiones entre un 10 y un 22% de H₂O₂, que prueban la baja actividad de los catalizadores. La lixiviación de Fe fue inferior a la observada en la oxidación de 4-CP con los catalizadores AlFe, lo que puede explicarse por la baja extensión de la reacción que conduce a bajas concentraciones de ácido oxálico. El catalizador

AlFe25/Pd-1 proporcionó los mejores resultados, siempre dentro del más que discreto alcance de los mismos.

Tabla 5.7. Resultados de la oxidación de anilina con H_2O_2 , empleando distintos catalizadores bimetalicos (25 °C, pH=3,5, $V_{reacción}=400$ mL, $[anilina]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]_0=$ estequiométrica, $[cat]=1$ g/L, $t=4$ h).

Catalizador	Fe lixiviado (mg/L)	Conversión COT (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Conversión Anilina (%)
Pd/Fe (1-6,5)	0,39	13,7	9,6	32,6
AlFe25/Pd-1	0,12	13,9	22,6	34,2
Rh/Fe (1-6,9)	0,30	11,9	10,7	32,2
AlFe25/Rh-1	0,42	12,3	14,5	28,6

Con el catalizador AlFe25/Pd-1, a 80 °C, se alcanzó conversión completa de anilina, con una reducción de COT cercana al 75%, como recoge la Tabla 5.8. Con el catalizador Ti-PILC/Pd-1 se obtuvieron peores resultados, como puede verse en la misma Tabla.

Tabla 5.8. Resultados de la oxidación de anilina con H_2O_2 a 80°C ($V=400$ mL, $[anilina]_0=100$ mg/L, $[H_2O_2]_0=$ estequiométrica, $[cat]=1$ g/L, $t=4$ h).

Catalizador	Fe/Ti lixiviado (mg/L)	Conversión COT (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Conversión Anilina (%)
AlFe25/Pd-1	0,7	72	92,5	100
Ti-PILC/Pd-1	1,5	56	82,3	88

La cantidad de Fe lixiviado aumentó ligeramente con respecto a los ensayos realizados a 25 °C. El pH del ensayo con el catalizador Ti-PILC/Pd-1 disminuyó desde 4,8 a 3,8 al final del experimento mientras que en el caso de AlFe25/Pd-1 se mantuvo en 3.5 durante todo el experimento. Los intermedios detectados en ambos casos se recogen en las Tablas 5.9 y 5.10.

Algunos de los compuestos detectados con el catalizador de Ti han sido identificados por otros autores (Jagtap y Ramaswamy, 2006).

Tabla 5.9. Intermedios identificados por CG/MS en la oxidación de anilina con H_2O_2 y AlFe25/Pd-1.

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Ion característico (m/z)
8,2	Nitrosobenceno	77
9,4	Anilina	93
10,9	Nitrobenzeno	77
11,5	Nitrofenol	139
16,1	azobenceno	77
17,7	azoxibenceno	77

Tabla 5.10. Intermedios identificados por CG/MS en la oxidación de anilina con H_2O_2 y Ti-PILC/Pd-1.

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Ion característico (m/z)
9,47	Anilina	93
10,99	Nitrobenceno	77
11,45	<i>p</i> -cloroanilina	127
16,12	Azobenceno	77

Entre los productos formados destaca la presencia de azobencenos, nitrofenol, nitrobenzeno, nitrosobenceno y derivados de la oxidación de fenol como quinonas o bencenodiolos (Figura 5.11) que presentan una mayor ecotoxicidad que la anilina en algunos casos. El nitrógeno de la molécula de anilina es convertido por oxidación en nitrito y en nitrato.

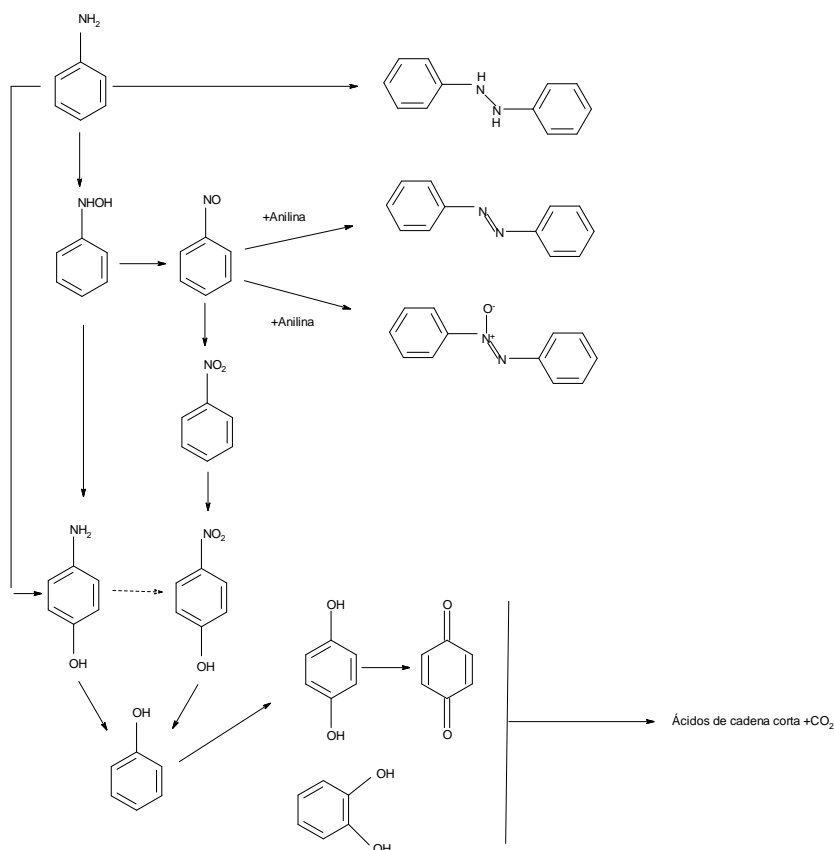


Figura 5.11. Intermedios de la oxidación de anilina en fase acuosa (Oliviero et al., 2003).

Finalmente, se realizó un ensayo de oxidación de ciclohexanona con el catalizador de Ti en presencia de NH_3 a $80\text{ }^\circ\text{C}$, con una relación molar $\text{NH}_3/\text{ciclohexanona}=2$, para estudiar la posible interacción entre el NH_3 y los productos de oxidación. En la Tabla 5.11 se recogen los valores de la conversión de COT, la cual fue menor que la obtenida en la oxidación de anilina a la misma temperatura con el mismo catalizador (Tabla 5.8).

Tabla 5.11. Conversión de COT, H_2O_2 y ciclohexanona y cantidad de Ti lixiviado en la oxidación de ciclohexanona con Ti-PILC/Pd-1 en presencia de NH_3 ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $V=400\text{ mL}$, $[\text{ciclohexanona}]_0=0,77\text{ mmol/L}$, $[\text{NH}_3]_0=1,54\text{ mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=\text{estequiométrica}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Catalizador	Ti lixiviado (mg/L)	Conversión COT (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Conversión Ciclohexanona (%)
Ti-PILC/Pd-1	1,4	42,2	97,7	78

El efluente obtenido fue analizado mediante CG/MS pudiendo detectarse varios intermedios, recogidos en la Tabla 5.12, algunos de ellos con nitrógeno en su composición.

Tabla 5.12. Compuestos detectados por CG/MS en la oxidación de ciclohexanona con H_2O_2 , en presencia de NH_3 , empleando Ti-PILC/Pd-1 como catalizador, a 80 °C.

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Ion característico (m/z)
8,13	Ciclohexanona	55
10,13	7-Oxabiciclo[4.1.0]heptan-2-ona	55
10,98	Nitrobenceno	77
15,07	2-(1-Ciclohexenil) cyclohexanona oxima	150
16,05	N-ciclohexilideno-ciclohexanamina	98

..la cual, en panes y bollos venden los indios en las plazas y se aprovechan della para curar cámaras de sangre..

Sobre el uso de la arcilla amarilla del altiplano o tacu.
Bernabé Cobo, Historia del Nuevo Mundo, 1653

6 Resultados de los tratamientos combinados.

Discusión.

Imagen. Nanopartículas de Rh sobre lámina de Montmorillonita.

6.I. Combinación de hidrodecloración catalítica y tratamiento biológico aerobio.

Este apartado analiza el acoplamiento de la hidrodecloración de distintos clorofenoles (2-CP, 4-CP, 2,4-DCP y 2,4,6-TCP) y PCMC con los catalizadores Pt-1, Pd-1 y Rh-1, vista en el Capítulo 4, con el tratamiento biológico aerobio de los efluentes resultantes. Se estudia la evolución de la ecotoxicidad y la biodegradabilidad, evaluada ésta a través de la relación DBO₅/DQO y mediante ensayos respirométricos.

La HDC se ha llevado a cabo en ensayos de 4 horas de duración en las siguientes condiciones experimentales: 25 °C, 1 atm, 1 L de volumen, 1 g/L de catalizador, 100 mg/L de compuesto clorado y 50 mLN/min de H₂, siendo el catalizador reducido previamente a 90 °C durante 2 h. Los resultados se recogen en la Tabla 6.1.

Se observan diferencias apreciables entre los catalizadores ensayados, siendo el de Pt el único que no consigue una conversión completa de 4-CP. El catalizador de Pd conduce a una mezcla de fenol y ciclohexanona, en la proporción molar 2/1 y el catalizador de Rh dio lugar a un efluente que únicamente contenía ciclohexanol. Por otra parte, tal y como se describió en el apartado 4.2, la HDC de los otros clorofenoles ensayados con catalizadores de Rh conduce a ciclohexanol como único producto de reacción.

Tabla 6.1. Composición (% en moles) de los efluentes de HDC de 4-CP tras 4 horas de reacción.

Catalizador	4-CP	Fenol	Ciclohexanona	Ciclohexanol
Pt-1	35	35	14	16
Pd-1	-	67	33	0
Rh-1	-	-	-	100

Por su parte, la HDC de PCMC con el catalizador de Pd conduce a una mezcla de *m*-cresol y 3-*m*-ciclohexanona en proporción molar 2/1 y el de Rh a 3-*m*-ciclohexanol (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Composición (% en moles) de los efluentes obtenidos por HDC de PCMC tras 4 horas de reacción.

Catalizador	<i>m</i> -cresol	3- <i>m</i> - ciclohexanona	3- <i>m</i> - ciclohexanol
Pd-1	67	33	-
Rh-1	-	-	100

La Tabla 6.3 recoge los valores de EC₅₀ (Microtox®) de los compuestos clorados de partida y de los productos de HDC. Dichos valores se han comparado con los existentes en la bibliografía, pudiendo observarse una gran semejanza. Los resultados obtenidos confirman que los compuestos con el átomo de cloro en la posición *para*- como el 4-CP y el PCMC, presentan una mayor ecotoxicidad, siendo el 2-CP el que arroja el valor más bajo. Productos de reacción como el fenol y el *m*-cresol dan valores altos de EC₅₀ en comparación con las especies cloradas de partida, lo que avala el uso de una etapa previa de hidrodecloración para reducir la ecotoxicidad. La ciclohexanona arroja valores de ecotoxicidad similares a *m*-cresol y fenol, mientras que la 3-*m*-ciclohexanona es el producto de reacción con mayor ecotoxicidad. Los compuestos más hidrogenados, ciclohexanol y 3-*m*-ciclohexanol, presentan los valores más elevados de EC₅₀, dos órdenes de magnitud superiores a 4-CP y PCMC y uno a fenol y *m*-cresol, lo que indica que los tratamientos conducentes a un mayor grado de hidrogenación dan lugar a efluentes con menores valores de ecotoxicidad.

Tabla 6.3. Valores de EC₅₀ (mg/L) (Microtox® 15 min) obtenidos en el presente trabajo y recopilados en la bibliografía para compuestos clorados y sus principales productos de HDC.

Compuesto	Presente		Otros trabajos	Referencias
	trabajo			
	EC ₅₀ (mg/L)	r ²	Intervalo EC ₅₀ (mg/L)	
PCMC	0,3	0,99	0,3	(Jennings et al., 2001)
<i>m</i> -cresol	11,5	0,97	7,8-11,1	(Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011)
3- <i>m</i> -ciclohexanona	1,2	0,99		-
3- <i>m</i> -ciclohexanol	61,0	0,97		-
2-CP	38,5	0,99	21,3-33,8	(Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011, Jennings et al., 2001, Zona y Solar, 2003)
4-CP	-	-	1,1-1,9	(Calvo et al., 2004, Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011, Jennings et al., 2001, Monsalvo et al., 2012, Zona et al., 1999)
2,4-DCP	4,9	0,97	1,2-7,1	(Calvo et al., 2004, Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011, Svenson y Zhang, 1995)
2,6-DCP	24,2	0,98	13,2-167,0	(Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011, Svenson y Zhang, 1995, Ribo y Kaiser, 1983)
2,4,6-TCP	12,0	0,99	3,6-12,2	(Kaiser y Palabrica, 1991, Aruoja et al., 2011, Zona y Solar, 2003, Svenson y Zhang, 1995)
Fenol	-	-	18,2-42,0	(Calvo et al., 2004, Kaiser y Palabrica, 1991, Jennings et al., 2001, Monsalvo et al., 2009)
Ciclohexanona	-	-	8,2-37,4	(Calvo et al., 2004, Jennings et al., 2001, Gadgil y Smith, 2004)
Ciclohexanol	-	-	115,0	(Kaiser y Palabrica, 1991)

* Valores anteriores a 1991 recopilados por Kaiser y Palabrica (1991)

La Figura 6.1 recoge los valores de la relación DBO₅/DQO. Como puede verse, ésta no supera el 2% en el caso de los clorofenoles de partida, resultado consistente con otros trabajos (Hsu et al., 2004, Liu Qiong-yu et al., 2010).

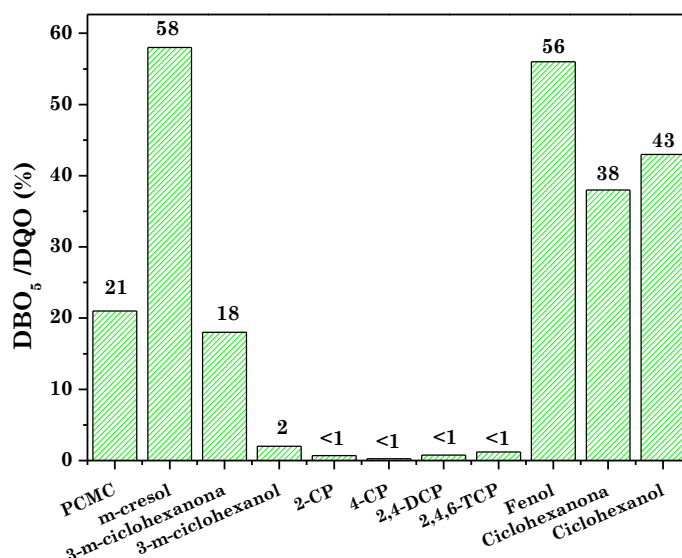


Figura 6.1. Valores de la relación DBO₅/DQO de los compuestos clorados de partida y sus productos de HDC.

Los productos de HDC de 4-CP (fenol, ciclohexanona y ciclohexanol) presentan una alta biodegradabilidad, lo que indica que la hidrodecloración resulta eficaz de cara a su combinación con un tratamiento biológico posterior. De estos tres productos de reacción, el fenol presenta la biodegradabilidad más alta no siendo, por tanto necesario un mayor grado de hidrogenación. En trabajos anteriores se ha remarcado que, aunque el fenol es un compuesto que produce un mayor efecto inhibitorio comparado con la ciclohexanona y el ciclohexanol en la degradación biológica aerobia, éste puede degradarse con mayor facilidad y rapidez cuando aquéllos se encuentran a concentraciones por debajo de su correspondiente EC₅₀ (Sanchis, 2012).

El PCMC, pese a ser un compuesto clorado, arrojó valores de biodegradabilidad cercanos al 20%. Algunos autores han puesto de relieve la relativa biodegradabilidad de este compuesto (Gerike y Gode, 1990) a pesar de su alta ecotoxicidad, razón por la cual ha reemplazado a otros compuestos, como el pentaclorofenol, en varios procesos industriales

(Mukhopadhyay, 2005). El *m*-cresol presenta una biodegradabilidad equiparable a la del fenol (en torno a un 60%). Los productos obtenidos por hidrogenación del *m*-cresol muestran una biodegradabilidad muy inferior, en particular el 3-*m*-ciclohexanol (2 %). Por lo tanto, la hidrodecloración de PCMC de cara a su combinación con un tratamiento biológico posterior debe limitarse a la eliminación del Cl de la molécula, sin ulterior hidrogenación del *m*-cresol, ya que la obtención de productos más hidrogenados puede suponer una reducción importante de la eficacia del tratamiento biológico posterior, al tratarse de compuestos menos biodegradables.

La Tabla 6.4 muestra los valores de IC₅₀ y biodegradabilidad de los efluentes de HDC de 4-CP. El catalizador de Pd conduce a un efluente con una alta biodegradabilidad, producto de la disminución sustancial de la ecotoxicidad. El de Rh, que conduce a ciclohexanol como único producto de reacción, consigue los mejores resultados.

Tabla 6.4. Valores de ecotoxicidad y biodegradabilidad de los efluentes de HDC de 4-CP.

Catalizador	Ecotoxicidad (IC ₅₀)	DBO ₅ /DQO (%)
Pt-1	4,7	37
Pd-1	13,1	60
Rh-1	90,9	87

A partir de los resultados anteriores se seleccionó el catalizador de Rh para llevar a cabo la HDC del resto de clorofenoles. Como puede verse en la Tabla 6.5 todos los efluentes obtenidos presentaron valores elevados de IC₅₀ y valores de biodegradabilidad superiores al 50%.

Tabla 6.5. Valores de ecotoxicidad y biodegradabilidad de los efluentes de HDC de clorofenoles con el catalizador de Rh.

Contaminante	Ecotoxicidad (IC ₅₀)	DBO ₅ /DQO (%)
PCMC	24	4
4-CP	90,9	87
2-CP	90,2	56
2,4-DCP	92,7	65
2,4,6-TCP	92,7	56

El efluente obtenido tras el hidrotratamiento de PCMC con el catalizador de Rh también presentó una disminución notable de ecotoxicidad al producirse una conversión completa del compuesto inicial hacia 3-m-ciclohexanol. Sin embargo, este tratamiento no consiguió aumentar la biodegradabilidad de dicho efluente por lo que, en ocasiones, la consecución de altos grados de hidrogenación puede suponer una disminución de la eficacia del tratamiento biológico posterior. En estos casos es recomendable tratar estos contaminantes con catalizadores que presenten una alta actividad en la decloración pero que no conduzcan a una hidrogenación en profundidad.

En la Figura 6.2 se muestran los resultados de los ensayos respirométricos de efluentes tomados a diferentes tiempos de reacción en la HDC de PCMC con el catalizador de Rh, experimentos ya descritos en el apartado 4.3. Entre los métodos utilizados para evaluar la biodegradabilidad, los ensayos respirométricos son ampliamente aceptados debido a que ofrecen la posibilidad de evaluar la actividad biológica directamente sobre un lodo de EDAR no adaptado (Strotmann et al., 1995). Se sometieron a este tipo de ensayos tanto la disolución de PCMC inicial como tres efluentes obtenidos a distintos tiempos de reacción: 15, 30 y 45 minutos.

La disolución de PCMC no experimentó apenas reducción de COT tras 24 horas, debido a la baja biodegradabilidad de este compuesto.

El efluente obtenido tras 15 minutos de HDC presentaba unas concentraciones elevadas de *m*-cresol (≈ 40 mg/L) y 3-*m*-ciclohexanona (≈ 20 mg/L) y una pequeña cantidad de 3-*m*-ciclohexanol (< 5 mg/L). En el ensayo respirométrico se pudo observar que, tras un periodo de 7 horas de respiración endógena, tuvo lugar la degradación del *m*-cresol, eliminándose completamente tras 20 horas de ensayo. El 3-*m*-ciclohexanol desaparece también, siendo la 3-*m*-ciclohexanona el único compuesto remanente, cuya concentración apenas sufrió variación al cabo de 30 horas. La disminución de COT se corresponde con el aumento de la velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO) y la eliminación de *m*-cresol, obteniéndose como productos finales ácidos carboxílicos de cadena corta.

El efluente obtenido a los 30 minutos de HDC presentó una mayor concentración de 3-*m*-ciclohexanona (cerca de 35 mg/L) observándose una biodegradación rápida (posiblemente asociada a la presencia de *m*-cresol). La 3-*m*-ciclohexanona disminuye su concentración en las primeras horas del ensayo respirométrico, posiblemente por cometabolismo al existir otros sustratos biodegradables, permaneciendo prácticamente estable durante el resto del ensayo.

El efluente obtenido tras 45 min de HDC presentaba únicamente 3-*m*-ciclohexanol. La degradación de este compuesto tuvo lugar en mayor extensión en el caso del isómero *trans*, produciéndose su oxidación a 3-*m*-ciclohexanona. La desaparición completa de ambos isómeros y de la 3-*m*-ciclohexanona se produjo tras 60 horas de ensayo respirométrico.

El COT de los efluentes de 15 y 30 min de HDC, en los que se registra la presencia mayoritaria de *m*-cresol, se sitúa en 20-24 mg/L al cabo de 24 h en el ensayo respirométrico, lo que supone una reducción del 60-66%. El obtenido tras 45 minutos de HDC necesitó casi 3 veces el tiempo empleado en los otros dos efluentes para obtener la misma reducción de COT, por lo que una hidrogenación más profunda disminuye la eficiencia del proceso biológico posterior.

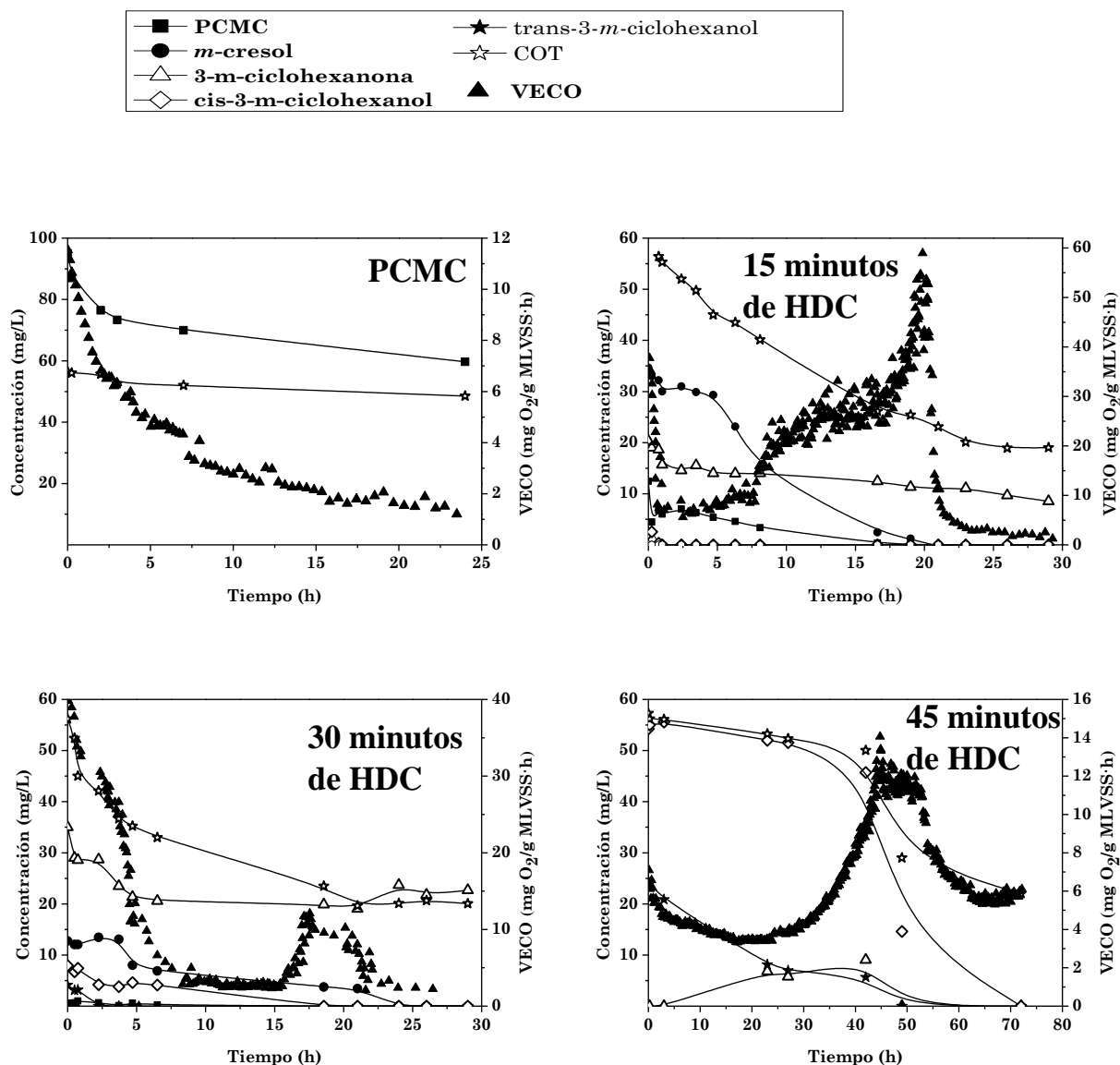


Figura 6.2. Evolución de la VECO y de la concentración de productos en los ensayos respirométricos con los efluentes de HDC de PCMC con Rh-1.

Finalmente, se llevó a cabo un ensayo respirométrico con un efluente obtenido tras 30 min de HDC de PCMC con Pd-1, tiempo al que se obtiene la mayor concentración de *m*-cresol. Al cabo de 35 horas de ensayo respirométrico se observa una disminución de COT similar a la obtenida en los ensayos precedentes, en los que el *m*-cresol estaba presente en el medio. La degradación de este compuesto tiene lugar desde las primeras horas del

ensayo, siendo más pronunciada a partir de unas 20 horas y completándose tras 24 horas (Figura 6.3).

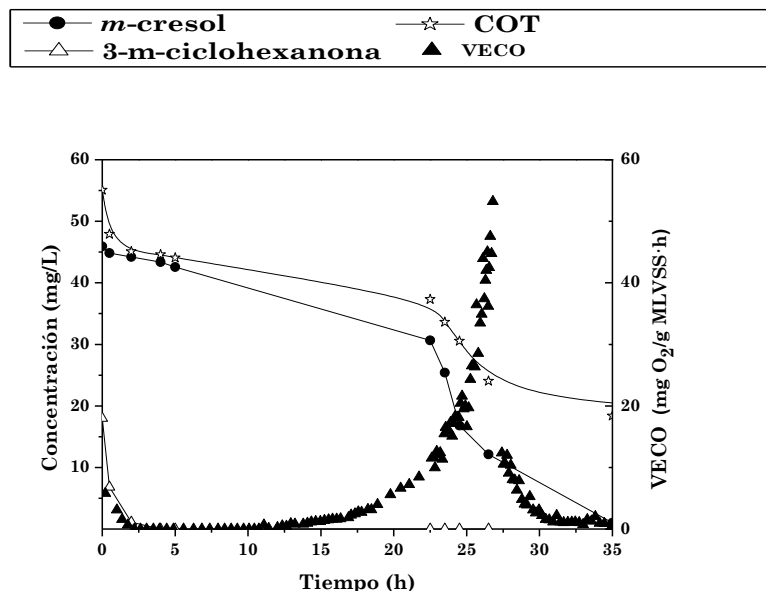


Figura 6.3. Evolución de la VECO en el ensayo respirométrico con el efluente obtenido tras 30 min de HDC de PCMC con Pd-1.

El aumento de la VECO a partir de las 20 horas resulta similar al observado para el efluente de 15 minutos de HDC con Rh, en el que existe una concentración parecida de *m*-cresol. La estabilización del COT al final de los ensayos respirométricos se debe a la formación de ciertos ácidos de cadena corta como maleico y oxálico, refractarios a la oxidación biológica.

6.2. Acoplamiento de oxidación catalítica con H_2O_2 y tratamiento biológico aerobio.

Como se indicó en la Introducción, son muchos los trabajos que han estudiado la conveniencia de una oxidación catalítica como etapa previa al tratamiento biológico de distintos efluentes industriales. El fin de este pre-tratamiento es reducir la ecotoxicidad, mejorando así la biodegradabilidad de dichos efluentes, de forma que puedan ser tratados mediante procesos biológicos, tanto aerobios como anaerobios. En particular, se han tratado con éxito disoluciones acuosas conteniendo clorofenoles mediante dichos sistemas combinados (Hsu et al., 2004, Elghniji et al., 2012). Una de las principales limitaciones de este tipo de tratamientos combinados es la necesidad, en algunos casos, de emplear cantidades elevadas de reactivo en la primera etapa de oxidación para asegurar la formación de productos de baja toxicidad.

Como pudo verse en el capítulo anterior, un proceso de hidrodecloración previo a un tratamiento biológico mejora sustancialmente la biodegradabilidad, al disminuir la ecotoxicidad, para cualquier tipo de clorofenol. En este capítulo se estudiará un sistema combinado de oxidación catalítica con posterior tratamiento biológico aerobio para la misma concentración de 4-clorofenol (4-CP) empleada en los ensayos de hidrodecloración.

La oxidación catalítica se llevará a cabo empleando catalizadores a base de arcillas pilareadas impregnadas con hierro (AlFe25) y H_2O_2 como agente oxidante. Las dosis de H_2O_2 ensayadas (50, 75, 100, 150 y 200 mg/L) están por debajo de la cantidad estequiométrica teóricamente necesaria para la oxidación completa de 4-CP a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ partiendo de 100 mg/L de dicho compuesto (344 mg/L de H_2O_2). Se trata de utilizar la mínima

cantidad posible de este reactivo, ya que es el compuesto que limita económicamente el proceso. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C y a un valor de pH de 3,5, óptimo para este tipo de proceso (Edwards y Curci, 1992).

Tras identificar y cuantificar los productos de reacción de los efluentes obtenidos en la etapa de oxidación catalítica se prepararon mezclas sintéticas que contenían dichos compuestos en las mismas concentraciones de cada uno de ellos y se realizaron medidas de biodegradabilidad de dichas disoluciones sintéticas. Para poder comparar el efecto que los diferentes productos tienen en la biodegradabilidad se realizaron ensayos respirométricos con cada uno de ellos por separado.

6.2.1. Caracterización de las arcillas utilizadas en la oxidación catalítica

El catalizador elegido para llevar a cabo este estudio fue, como se ha comentado anteriormente, AlFe25. En primer lugar, se determinaron las propiedades texturales de dicho catalizador, así como de la bentonita original y de la arcilla pilareada con aluminio, empleada como soporte de partida. Los resultados se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Caracterización de los materiales empleados.

Muestra	Espaciado basal (nm)	Área superficial (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Contenido en Fe (%)
Bentonita	0,98	35	11	0,005	3,5
AlPILC	1,80	298	51	0,101	3,4
AlFe25	1,78	236	82	0,081	7,2

Como puede observarse en dicha tabla se consiguió un incremento en el área superficial de la arcilla pilareada Al-PILC con respecto a la bentonita comercial, indicando que el pilareado ha sido llevado a cabo con éxito. El catalizador AlFe25 muestra una menor área superficial, debido a la introducción de hierro en la estructura, lo que puede apreciarse a su vez en la reducción del volumen de microporos. La cantidad de hierro (7,2 % en peso) en el catalizador se determinó mediante fluorescencia de rayos X.

En la Figura 6.4 se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales recogidos en la Tabla 6.6. Los picos de difracción correspondientes al plano *001* (alrededor de 5°) obtenidos para ambas arcillas pilareadas, AlFe25 y Al-PILC, indican que ambas se pilarearon de forma homogénea, al presentar elevados valores de intensidad y picos bien definidos. Además, puede observarse un segundo pico a $2\theta \sim 9^\circ$, presente en el difractograma de rayos X de la bentonita original, que confirma la existencia de parte de arcilla que no ha llegado a pilarear o que ha colapsado como consecuencia del proceso de calcinación.

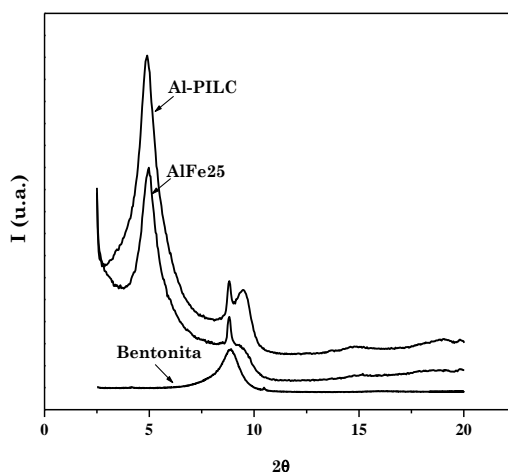


Figura 6.4. Difractograma de las arcillas Al-PILC, AlFe25 y la bentonita de partida.

6.2.2. Resultados de los experimentos de oxidación catalítica.

En la Figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de oxidación catalítica de 4-CP (100 mg/L) realizados en reactor discontinuo (1L), a 25 °C, pH 3,5, con distintas dosis de H_2O_2 empleando 1 g/L del catalizador AlFe25 .

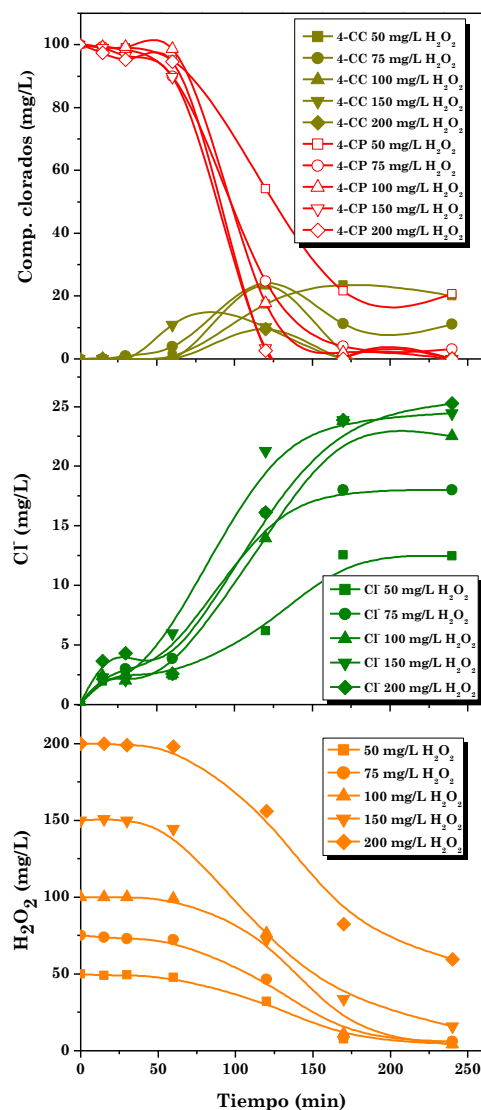


Figura 6.5. Evolución de la concentración de 4-CP, 4-clorocatecol (4-CC), H_2O_2 y Cl^- en la oxidación catalítica de 4-CP con distintas dosis de H_2O_2 .

Se observa un periodo inicial de inducción, hasta alrededor de la primera hora, en el que apenas se produce reacción o transcurre de forma muy lenta. A partir de ese momento aumentan las concentraciones de determinados intermedios de oxidación como benzoquinonas o catecoles. La ruta de

oxidación seguida es la misma que la expuesta en el apartado de oxidación catalítica (Capítulo 5). La concentración de 4-CP disminuye rápidamente a partir de ese periodo inicial hasta la conversión completa al cabo de 3 h de reacción con dosis de H_2O_2 superiores a 75 mg/L (\approx 22% de la estequiométrica). Como se ha comentado, la oxidación del 4-CP va acompañada de la formación de los primeros intermedios, como el 4-clorocatecol, del que se produce hasta un máximo de entre 12 y 25 mg/L. El 4-clorocatecol formado es, a su vez, convertido en su totalidad a partir de 100 mg/L de H_2O_2 (29% de la dosis estequiométrica de H_2O_2).

A su vez, el cloro comienza a liberarse en forma de cloruro a partir de la primera hora de reacción, coincidiendo con el inicio de la transformación de 4-CP. La cantidad de cloruro medido en el medio de reacción, incluso utilizando concentraciones iniciales de H_2O_2 superiores a 100 mg/L, no alcanza la cantidad correspondiente a la inicial en el 4-CP, lo que indica la existencia en el medio de reacción de otros intermedios clorados no identificados, cuya repercusión debe evaluarse en términos de ecotoxicidad.

Consistentemente con las observaciones anteriores, a partir de la primera hora de reacción comienza a disminuir la concentración de H_2O_2 en el medio, acentuándose dicha disminución durante las dos siguientes horas, en las que se produce la mayor parte de la conversión de 4-CP. Posteriormente, se observa una disminución de la velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno, coincidiendo con la formación de compuestos más difícilmente oxidables. A las dosis más altas ensayadas se observan cantidades significativas de H_2O_2 remanente. Este punto es importante, ya que la optimización de la dosis de H_2O_2 en procesos de oxidación catalítica constituye un aspecto determinante de la economía del proceso. Además, este reactivo debe ser eliminado del medio de reacción debido a su contribución a la toxicidad del efluente.

Se puede establecer una relación entre la conversión de H_2O_2 y la disminución de COT a partir de los resultados de los distintos experimentos

tras 4 horas de reacción. Dicha relación se muestra en la Figura 6.6, en la que se puede apreciar el aumento en la eficiencia del proceso (η , definida como COT eliminado por unidad de H_2O_2 convertido).

Una mayor cantidad inicial de H_2O_2 se traduce en una mayor producción de radicales hidroxilo, que promueven la formación de una mayor cantidad de moléculas vulnerables al ataque químico como quinonas, clorobencenodiolos y bencenodiolos, capaces de generar radicales orgánicos que participan en la propagación del proceso.

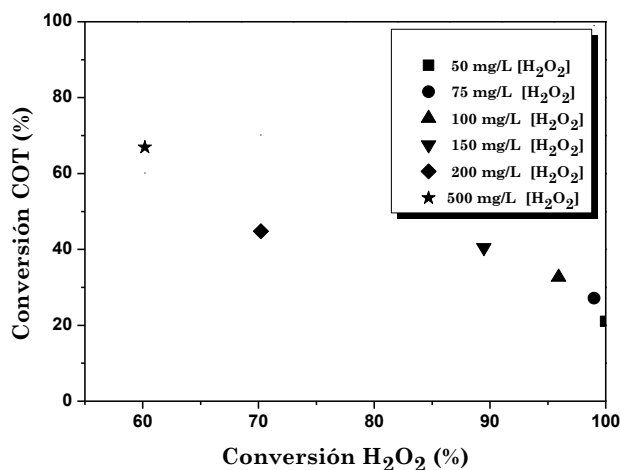


Figura 6.6. Conversión del COT frente a la de H_2O_2 al cabo de 4 h para diferentes dosis iniciales de H_2O_2 .

La ralentización de la descomposición del peróxido en los estadios finales de la ruta de oxidación del 4-CP se relaciona directamente con la aparición de ácidos carboxílicos de cadena corta, difícilmente oxidables, como son los ácidos fórmico y oxálico, cuya concentración aumenta a medida que avanza el proceso de oxidación. En la Figura 6.7 se muestra la evolución de los productos de reacción, en unidades de C, tanto ácidos orgánicos (acético, fórmico, malónico, maleico y oxálico), como compuestos aromáticos cuantificados (4-CP, fenol, hidroquinona, *p*-benzoquinona, 4-CC y catecol). En el experimento realizado con una menor cantidad de peróxido de hidrógeno no se completa la transformación de los compuestos aromáticos que, al aumentar la dosis de H_2O_2 sí se consigue, dando lugar a cantidades

significativamente superiores de ácidos de cadena corta. A partir de unos 100 mg/L de H_2O_2 , la conversión de los intermediarios aromáticos identificados resulta completa al cabo de 4 h de reacción. La dosis señalada representa menos del 30 % de la estequiométrica.

Si bien el 4-CP es completamente transformado utilizando concentraciones iniciales de H_2O_2 iguales o superiores a 100 mg/L, la conversión de COT no llega al 50% con la dosis de H_2O_2 más alta ensayada (casi 60% de la estequiométrica).

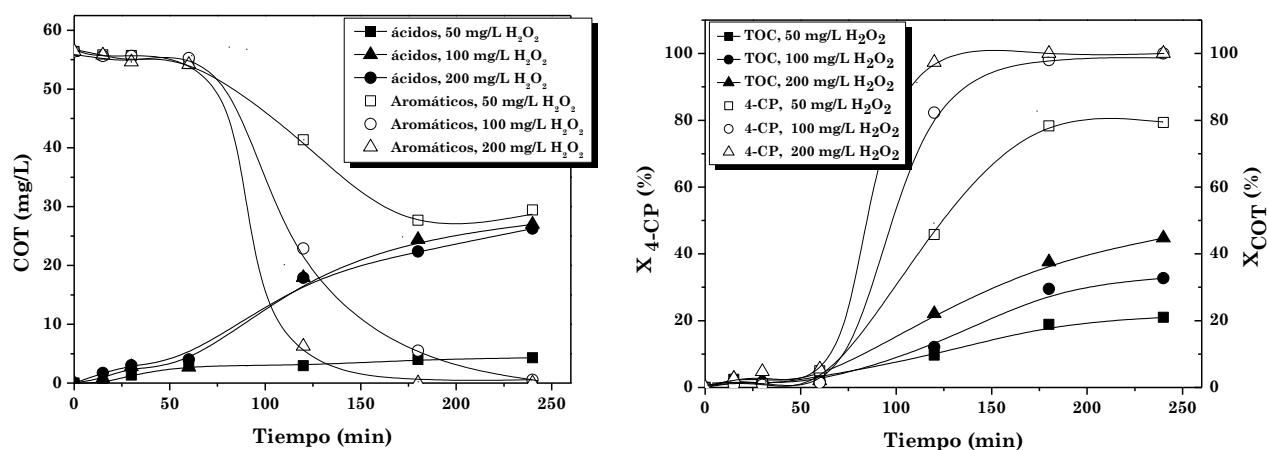


Figura 6.7. Evolución de los productos de reacción (en unidades de C) en la oxidación de 4-CP a distintas dosis de H_2O_2 .

Los efluentes obtenidos tras 4 h de reacción para diferentes dosis de H_2O_2 fueron analizados y los correspondientes valores de COT, tanto medidos experimentalmente como calculados a partir de los productos identificados y cuantificados, la cantidad de hierro total lixiviado, la cantidad de H_2O_2 sin reaccionar y las unidades de toxicidad se recogen en la Tabla 6.7. Existe una diferencia apreciable entre el COT medido y el calculado, que corresponde a los productos de reacción no identificados. La cantidad final de hierro lixiviado varía entre 1,4 y 2,6 mg/L, lo que representa alrededor del 2% del hierro presente en el catalizador. La cantidad residual de H_2O_2 aumenta con la dosis inicial, alcanzando casi un 30% para una dosis de 200 mg/L (58% de la estequiométrica).

Tabla 6.7. H₂O₂ remanente, COT medido y calculado, hierro lixiviado y ecotoxicidad de los efluentes de oxidación catalítica de 4-CP con distintas dosis de H₂O₂ al cabo de 4 h.

Concentración inicial de H ₂ O ₂ (mg/L)	COT (mg/L)		Fe lixiviado (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Ecotoxicidad (U.T.)	
	Medido	Calculado			Medido	Calculado
50	44,2	33,3	1,4	0	59,9	163,8
75	40,8	31,7	1,8	1	7,4	59,8
100	38,7	27,2	2,3	4,1	4,5	2,8
150	34,2	27,4	2,5	15,3	1,7	1,3
200	32,3	26,0	2,6	56,7	5,6	3,8

Los valores de ecotoxicidad disminuyen muy significativamente a partir de un 20-25 % de la dosis estequiométrica de H₂O₂. Las cantidades residuales de compuestos clorados como 4-CP y 4-CC, además de intermedios como quinonas, son los responsables de la ecotoxicidad importante que se observa a la dosis más baja de H₂O₂ ensayada. Una cantidad suficiente de H₂O₂ en el medio asegura la eliminación de estos intermedios tóxicos, provocando una disminución en los valores de ecotoxicidad. El efluente con menor ecotoxicidad fue el obtenido a 150 mg/L de H₂O₂, observándose un aumento a dosis más altas, debido a la cantidad remanente de H₂O₂ en el medio de reacción. La eliminación paulatina de intermedios clorados al aumentar la dosis de H₂O₂ ha sido descrita por otros autores en la oxidación de varios clorofenoles (2-CP, 3-CP y 4-CP), aunque con algunas diferencias en cuanto a las cantidades necesarias ([Shang y Yu, 2002](#)).

Las concentraciones de los intermedios de reacción presentes en cada efluente tras 4 h de reacción se recogen en la Tabla 6.8. Como puede verse, utilizando concentraciones de H₂O₂ inferiores a 100 mg/L

aún permanecen cantidades residuales de compuestos clorados, como el 4-CP y el 4-CC, compuestos que, como se ha comentado anteriormente, presentan una elevada ecotoxicidad.

Tabla 6.8. Concentraciones de diferentes productos de la oxidación catalítica de 4-CP tras 4 horas de reacción utilizando distintas dosis iniciales de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	4-CP	4-CC	HQ	BQ	Cat	Ácido acético	Ácido fórmico	Ácido Malónico	Ácido Maleico	Ácido Oxálico
50	20,7	20,0	2,6	0,5	8,9	1,6	4,6	7,1	0,0	0,2
75	3,2	11,1	1,4	-	1,7	2,7	6,7	54,9	1,7	0,9
100	-	1,1	-	-	-	3,3	6,8	62,4	2,9	5,9
150	-	-	-	-	-	2,3	5,9	49,4	4,6	32,8
200	-	-	-	-	-	4,4	7,1	41,6	5,2	32,2

La Figura 6.8 resume los balances de cloro y de carbono al cabo de 4 h de reacción, para tres dosis de H₂O₂ diferentes. Como puede observarse, la cantidad de cloruro en el medio no alcanza la de cloro contenida en el 4-CP inicial. Por otra parte, se puede observar que la cantidad de cloro justificado (el contenido en los compuestos clorados identificados más el cloruro analizado) disminuye de manera acusada en el intervalo temporal de 1-2 h de reacción, que corresponde con el de máxima velocidad de conversión de 4-CP. A tiempos más altos, aumenta el porcentaje de cloro justificado, lo que puede explicarse como consecuencia de una mayor oxidación de los intermedios clorados, liberándose el correspondiente cloruro. Los resultados del balance de cloro indican la existencia de productos de reacción no identificados con cloro en su constitución, que pueden estar tanto en el líquido como sobre la superficie del catalizador.

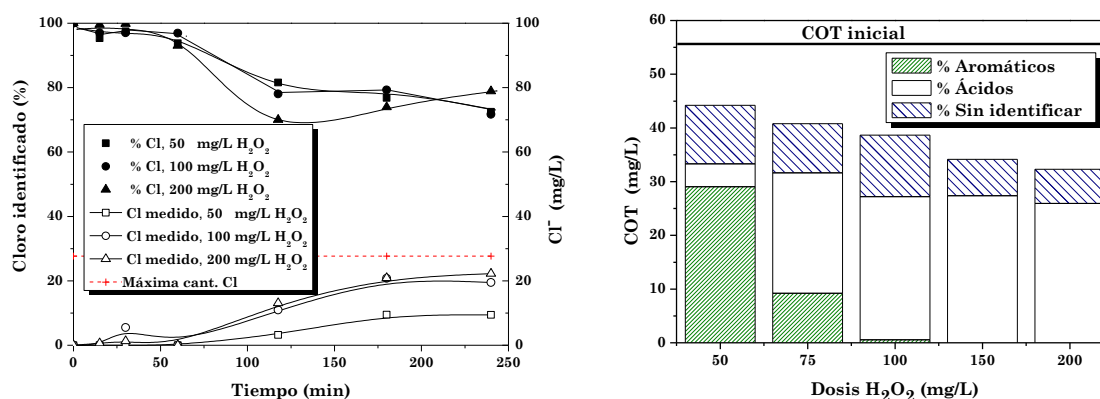


Figura 6.8. Balances de cloro y carbono en la oxidación catalítica de 4-CP con distintas dosis de H₂O₂.

En la Figura 6.8 puede verse también la disminución de COT en el proceso de oxidación catalítica (4h) al aumentar la dosis de H₂O₂. Los valores de COT se han desagregado, distinguiendo entre compuestos aromáticos, ácidos de cadena corta y especies sin identificar. Se puede observar que la cantidad de ácidos en los efluentes obtenidos con dosis de H₂O₂ superiores a 100 mg/L apenas varía al incrementarse la cantidad inicial de H₂O₂. Este hecho es importante ya que la cantidad de ácidos en el medio afecta a la lixiviación de hierro, especialmente en el caso del ácido oxálico (Zazo et al., 2006) extremo comprobado en esta Tesis (Tabla 6.8). La cantidad de especies no identificadas disminuye al aumentar la dosis de H₂O₂, pero incluso con la dosis más alta ensayada persiste una cantidad equivalente a unos 5 mg/L de COT.

6.2.3. Ensayos de biodegradabilidad de los intermedios de oxidación

Se llevaron a cabo ensayos respirométricos en discontinuo, tanto de los efluentes de los ensayos de oxidación catalítica como de los principales compuestos intermedios y productos de reacción identificados (a una concentración equivalente a 35 mg/L de COT en todos los casos). Los diferentes tipos de compuestos pueden clasificarse, dependiendo de su biodegradabilidad, en compuestos rápidamente biodegradables (ácido acético), aquéllos que, aunque son biodegradables, requieren de un período

de adaptación o de latencia (ácidos maleico y malónico) y aquéllos que son difícilmente biodegradables excepto a concentraciones muy bajas (ácido fórmico) o que muestran una alta inhibición por sustrato (ácido oxálico, 4-CP y 4-CC). Otros compuestos, como la hidroquinona, demostraron ser refractarios a la oxidación biológica, ya que únicamente se obtuvo *p*-benzoquinona sin una reducción apreciable de COT y sin actividad respiratoria por parte del lodo. La hidroquinona es un compuesto con una elevada toxicidad, según diversos métodos como el Microtox® (Zazo et al., 2007) u otros métodos respirométricos (Suarez-Ojeda et al., 2007).

El ácido oxálico fue uno de los productos de oxidación que aparecen en mayor concentración. La mineralización del ácido oxálico es muy lenta, por lo que conviene minimizar su formación, ya que no sólo es resistente a la oxidación catalítica (Zazo et al., 2010) sino también a la oxidación biológica aerobia (Molina et al., 2010). Como puede apreciarse en la Figura 6.9, la concentración de ácido oxálico aumenta a medida que avanza la oxidación del 4-CP, siendo uno de los compuestos que aparecen en mayor proporción dentro de los ácidos de cadena corta cuantificados en los efluentes obtenidos a las dosis más altas de H₂O₂ ensayadas.

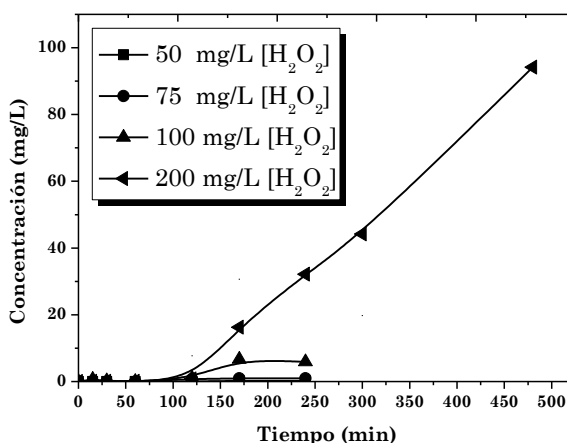


Figura 6.9. Evolución de la concentración de ácido oxálico en la oxidación de 4-CP con distintas dosis de H₂O₂.

Los resultados obtenidos hasta aquí justifican la necesidad de un tratamiento de oxidación previo que elimine los compuestos clorados

iniciales y los tóxicos intermedios (quinonas, dímeros, etc.), algunos de los cuales pueden presentar valores de ecotoxicidad más altos que los de partida. Asimismo, debe tenerse en cuenta que en la etapa de oxidación catalítica se forman cantidades apreciables de otros productos que, a pesar de su baja ecotoxicidad, resultan difíciles de degradar biológicamente, como el ácido oxálico o el ácido fórmico, como se verá más adelante.

La Tabla 6.9 muestra los datos de biodegradabilidad de los principales productos de la etapa de oxidación catalítica de 4-CP, obtenidos a partir de ensayos respirométricos y para una concentración equivalente a 35 mg/L en todos los casos. El ácido acético resultó ser el compuesto con mayor biodegradabilidad. Este compuesto fue eliminado del medio en las primeras horas del ensayo. Se muestra en dicha tabla el tiempo necesario para la adaptación del lodo biológico para varios compuestos, como los ácidos maleico, malónico y oxálico, datos que son coherentes con otros trabajos de la bibliografía (Suarez-Ojeda et al., 2007).

Tabla 6.9. Biodegradabilidad de compuestos detectados en los efluentes de oxidación catalítica de 4-CP.

Compuesto	Ácido acético	Ácido fórmico	Ácido malónico	Ácido maleico	Ácido oxálico	4-CP	4-CC	HQ
Biodegradabilidad	alta	baja	sí	sí	parcial	parcial	parcial	no
Fase de latencia	no	no	30 h	20 h	20 h	*	*	*
X_{cot}	93% (6 h)	32% (48 h)	100% (48 h)	82% (48 h)	100% (90 h)	-	-	-
Inhibición por sustrato	no	no	no	sí	sí	sí	sí	-

(*) A bajas concentraciones (< 20 mg/L) presentan biodegradabilidad parcial.

Los compuestos clorados (4-CP y 4-CC) y la hidroquinona, mostraron una baja biodegradabilidad, con valores de ecotoxicidad (expresados en términos

de EC₅₀ por el método Microtox®) de 1,9, 15,3 y 0,04 mg/L, respectivamente (Calvo et al., 2004, Zazo et al., 2007).

Para estudiar la biodegradabilidad de los efluentes obtenidos en la etapa de oxidación catalítica se prepararon disoluciones sintéticas que contenían los productos de reacción identificados, a las concentraciones analizadas en los efluentes de dichas reacciones (Tabla 6.8). Estas disoluciones sintéticas no contenían las cantidades de H₂O₂ remanentes en los efluentes en cuestión con el fin de evitar la interferencia del oxígeno procedente de la descomposición del H₂O₂ en las medidas. En cualquier caso, y para comprobar si existen diferencias apreciables entre las medidas respirométricas con y sin H₂O₂ se llevó a cabo un ensayo con el efluente que resulta de la oxidación de 4-CP (100 mg/L) con una dosis de H₂O₂ de 100 mg/L (≈30 % de la estequiométrica), conteniendo la cantidad residual correspondiente de H₂O₂. No se apreciaron diferencias importantes entre este ensayo y el equivalente sin H₂O₂, salvo las citadas interferencias en la medición de la VECO debidas a la producción de oxígeno en la descomposición del H₂O₂ por microorganismos catalasa positivos.

Los perfiles de dichos ensayos respirométricos se muestran en la Figura 6.10. El efluente obtenido con la menor dosis de H₂O₂ (50 mg/L) presenta varias zonas correspondientes a la degradación selectiva de algunas de las especies analizadas. La primera zona (I), en la que se alcanza un 50% de conversión de COT, corresponde principalmente al consumo de ácido acético y fórmico, la segunda (II), a la biodegradación de los ácidos maleico y malónico, que necesitan una fase de latencia para poder ser degradados, llegando a una conversión final del 59% al cabo de 24 horas de ensayo. La presencia en este efluente de 4-CC y 4-CP retrasa la eliminación de COT en las zonas III y IV, respectivamente, llegándose a una eliminación casi completa de estos dos compuestos al cabo de 72 horas. Estos compuestos son los menos biodegradables, siendo el 4-CC más biodegradable y menos ecotóxico que el 4-CP (Monsalvo et al., 2009). La pequeña cantidad de COT

observada al final del ensayo se corresponde con una pequeña cantidad de hidroquinona presente en el medio.

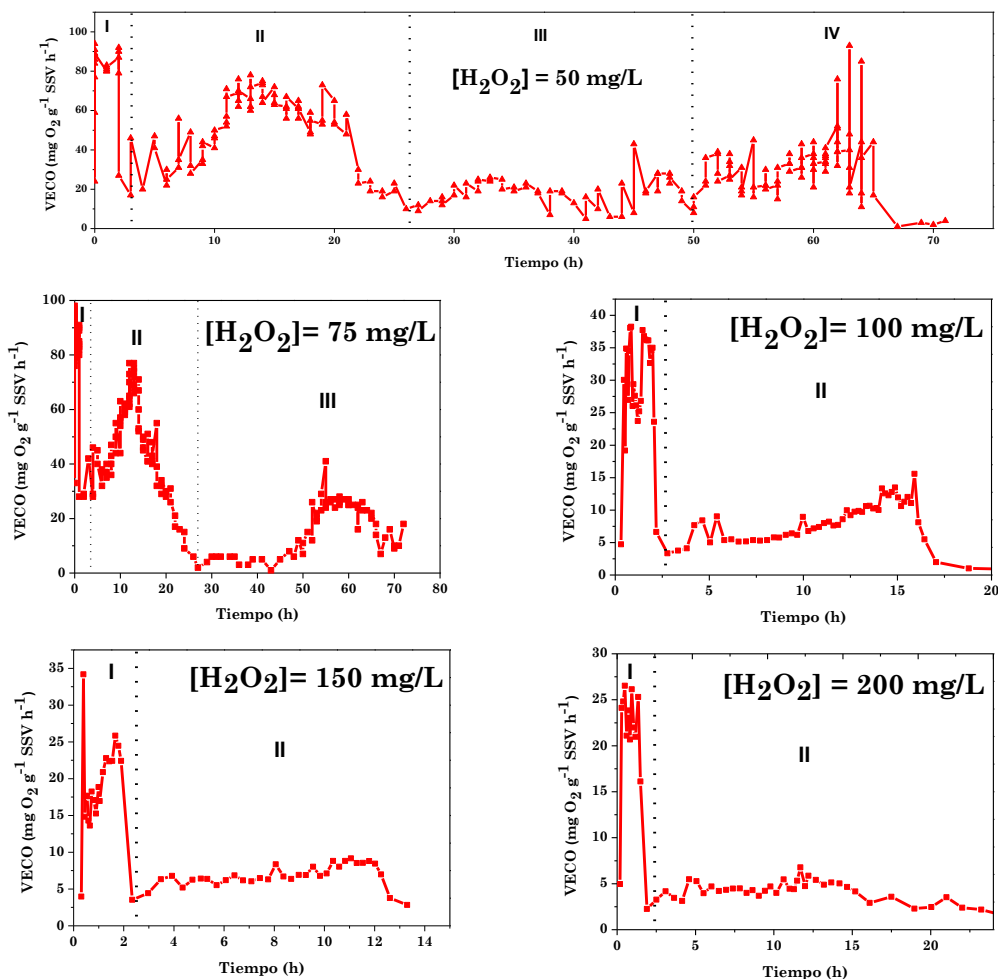


Figura 6.10. Perfiles respirométricos de los efluentes de la oxidación catalítica de 4-CP con distintas dosis de H_2O_2 .

La biodegradabilidad del efluente de la etapa de oxidación catalítica aumentó considerablemente cuando se utilizó una dosis de H_2O_2 de 75 mg/L. En este caso se alcanzó una conversión de COT del 38% en la zona I debida a la degradación del ácido acético. Tras 16 horas de ensayo se redujo el COT en más de un 85%, debido a la mineralización de los ácidos. Pequeñas cantidades de 4-CP y 4-CC retrasaron hasta las 30 h la eliminación completa del COT (zonas II y III).

El efluente obtenido con una dosis de H_2O_2 de 100 mg/L presenta una elevada concentración de ácidos orgánicos lo que se tradujo en una mineralización casi completa en 18 h (98% de conversión de COT), presentando únicamente dos zonas, la primera correspondiente a la degradación de ácido acético y la segunda a la de los restantes ácidos presentes.

Los ensayos de oxidación con dosis de H_2O_2 superiores a 100 mg/L no consiguieron una mejora adicional de la biodegradabilidad ya que algunas de las especies remanentes más importantes en términos cuantitativos, como el ácido oxálico, resultan difícilmente biodegradables.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la dosis óptima de H_2O_2 en la etapa de oxidación previa al tratamiento biológico se sitúa en torno al 30% de la estequiométrica. Con dicha dosis se consigue eliminar la práctica totalidad de los intermedios aromáticos, que son compuestos de alta ecotoxicidad y baja biodegradabilidad. Por otra parte, la cantidad residual de peróxido de hidrógeno es muy baja, con lo que la posible aportación de toxicidad por este concepto resulta despreciable y la concentración final de ácido oxálico es menor que la que se obtendría con una oxidación más profunda.

Se evaluó también la biodegradabilidad a través de la relación DBO_5/DQO . Para la disolución inicial de 4-CP (100 mg/L) se obtuvo un valor del 2,5% y para el efluente de oxidación catalítica con una dosis de H_2O_2 de 100 mg/L fue del 24%, valor comparable al obtenido para efluentes de ozonización de otros clorofenoles (Hsu et al., 2004, Contreras et al., 2003). Esta relación DBO_5/DQO puede considerarse baja, lo que puede imputarse a la presencia de intermedios de oxidación no detectados, así como productos de oxidación no tóxicos pero difícilmente biodegradables, como el ácido oxálico.

6.3. Acoplamiento de hidrodecloración y oxidación catalítica

Durante la oxidación de clorofenoles o clorocresoles en fase acuosa pueden formarse compuestos clorados altamente tóxicos, como se ha descrito en la bibliografía (Poerschmann et al., 2009, Munoz et al., 2011). La HDC como etapa previa a un proceso de oxidación de compuestos clorados, como 4-clorocresol o 4-clorofenol, evitaría la formación de productos de reacción clorados en la oxidación. Asimismo se ha comprobado (apartado 6.1) que es preferible obtener compuestos aromáticos a productos con el anillo saturado por hidrogenación, ya que estos últimos resultan más difíciles de oxidar. Por esta razón es preferible detener el proceso de HDC tras la decloración, sin llegar a una hidrogenación más profunda.

Por otro lado, existen varias opciones a la hora de combinar ambos procesos, cuya secuencia puede presentar una marcada influencia tanto en la eliminación de los compuestos clorados como en la eficiencia en el consumo de reactivo oxidante.

Este apartado se divide en dos partes. En la primera se plantea el tratamiento de un compuesto clorado, como el PCMC mediante HDC y oxidación posterior, utilizando catalizadores bimetálicos capaces de desarrollar las dos funciones, hidrodeshalogenación (Pd o Rh) y oxidación (Fe). Para ello se estudiarán las propiedades texturales y la reducción del Fe presente en dichos catalizadores, así como las dos etapas catalíticas por separado, identificando los productos formados en cada una de ellas. Seguidamente, se realizará un tratamiento combinado de este compuesto clorado mediante HDC y una posterior oxidación con el catalizador Pd/Fe (1-6,5), al ser éste el que presenta mayor selectividad a *m*-cresol, como se verá más adelante.

En la segunda parte se realiza un estudio del tratamiento combinado de 4-CP mediante estos dos procesos catalíticos por separado, estudiando el efecto sobre el resultado final.

6.3.1. Combinación de HDC y oxidación catalítica de PCMC con catalizadores bimetálicos Pd-Fe y Rh-Fe

En la Tabla 6.10 se recoge la cantidad de metal soportado en los catalizadores bimetálicos utilizados en el estudio. Como puede verse, los que presentan una mayor carga de Fe fueron los pilareados con mezclas Al-Fe.

Tabla 6.10. Catalizadores empleados en la HDC de PCMC.

Catalizador	Pd (%)	Rh (%)	Fe (%)
Pd/Fe (1-6,5)	1,01	-	6,5
Rh/Fe (1,1-6,9)	-	1,1	6,9
AlFe25-Pd-1	0,98	-	7,9
AlFe25-Rh-1	-	0,96	7,8
AlFe70-Pd-1	1,02	-	7,5
AlFe70-Rh-1	-	1,01	7,9

Los catalizadores preparados fueron analizados por espectroscopía Mössbauer, con el objetivo de conocer el estado de oxidación del hierro presente en el catalizador. En la Figura 6.11 se representan los espectros obtenidos a temperatura ambiente de la bentonita original y de la arcilla pilareada (Al-PILC) empleada como sustrato, ya que el material de partida posee Fe en su estructura. Ambos espectros pueden ser interpretados como la combinación de dos dobletes cuadrupolares cuyos parámetros hiperfinos se muestran en la Tabla 6.11 y que corresponden a Fe III (azul) y Fe II (rojo) respectivamente. La bentonita original presenta Fe II (posiblemente debido a cationes de cambio o a sustituciones isomórficas) junto con Fe III. Una vez calcinada a 350 °C, se observa en la arcilla pilareada la oxidación parcial del

Fe II, si bien la temperatura no resulta suficiente como para que la oxidación sea completa.

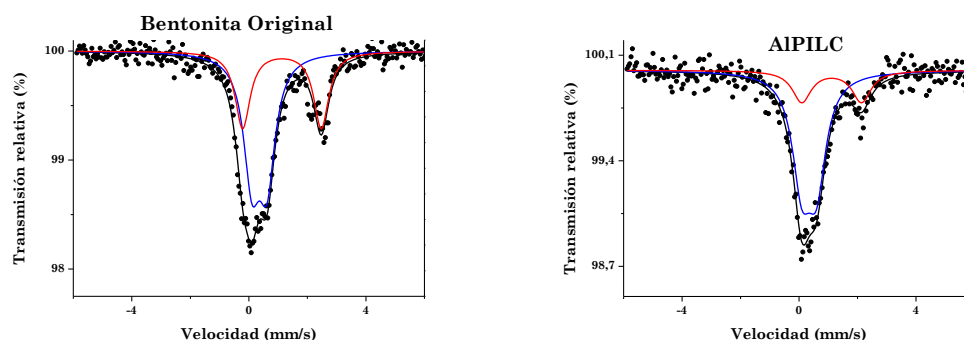


Figura 6.11. Espectros Mössbauer de la bentonita original y el soporte de partida de los catalizadores, Al-PILC.

Tabla. 6.11. Parámetros Mössbauer del material original, soporte y catalizadores ensayados.

Espectro	δ (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	% Fe III	% Fe II	% Fe ⁰
Bentonita	0,37	0,51		63		
	1,14	2,68			37	
AlPILC	0,34	0,5		76		
	1,11	2,04			24	
AlFe25	0,34	0,78		100		
AlFe70	0,34	0,70		96,3		
	1,20	1,90			3,7	
Pd/Fe (1-6,5)	0,34	0,81		100		
Pd/Fe (1-6,5) red 90 °C	0,47	1,38		100		
Pd/Fe (1-6,5) red 400 °C	0,35	0,99		51		
	1,13	2,45			30	
	0,02	0,01	33,1			19

En la Figura 6.12 se muestran los espectros Mössbauer de varios de los catalizadores preparados. Los parámetros hiperfinos que se derivan del ajuste de los espectros se recogen también en la Tabla 6.11.

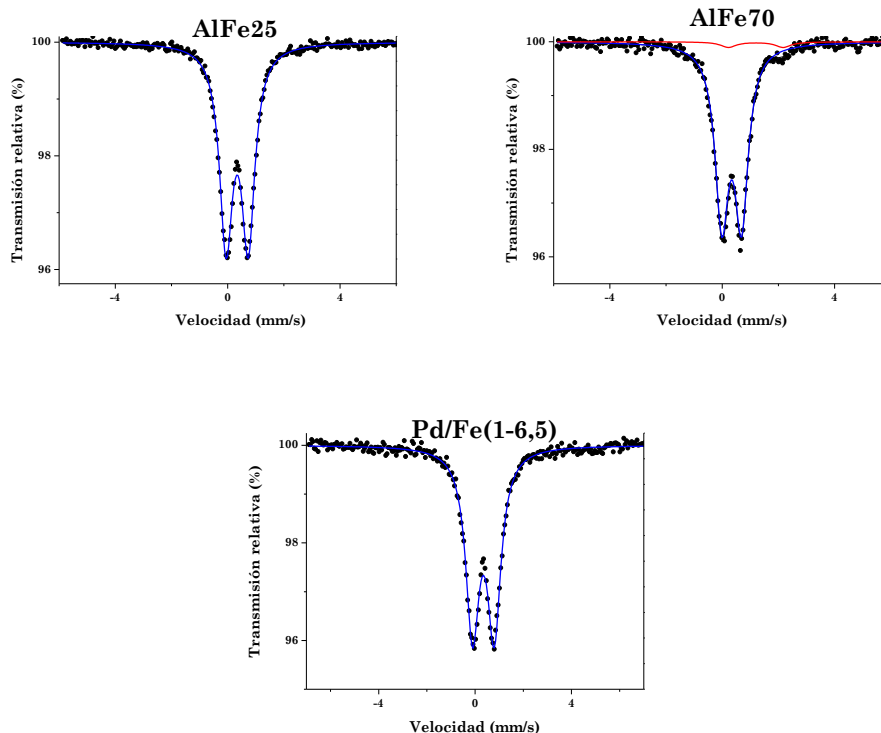


Figura 6.12. Espectros Mössbauer de los catalizadores preparados en diferentes condiciones.

Al elevar la temperatura hasta 400 °C en presencia de O₂ en la etapa de calcinación del catalizador, se produce prácticamente la oxidación completa del soporte (presencia mayoritaria de la especie Fe III). Por otra parte, y para confirmar los resultados obtenidos mediante TPR en el capítulo 4.1, se realizó un estudio mediante espectroscopía Mössbauer de las condiciones de reducción del catalizador Pd/Fe (1-6,5). La Figura 6.13 muestra que tras su reducción con H₂ a 90 °C el Fe III no experimenta ninguna transformación, pero si la temperatura se eleva por encima de los 350°C se produce la reducción parcial a Fe II, e incluso a Fe⁰, lo que concuerda con los análisis de TPR y con resultados alcanzados en trabajos anteriores ([Parulekar y Hightower, 1987](#)).

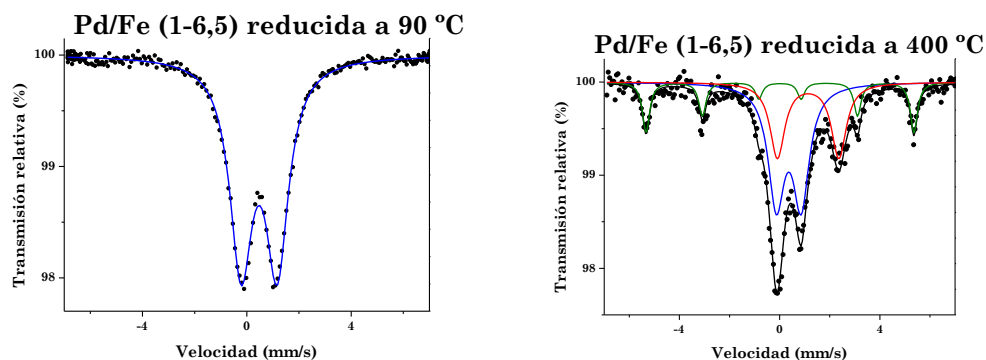


Figura 6.13. Espectros Mössbauer del catalizador Pd/Fe (1-6,5) tras ser reducido con H_2 a diferentes temperaturas.

A continuación se ha realizado un estudio de la actividad catalítica de estos materiales. En primer lugar se ha llevado a cabo la HDC de PCMC (100 mg/L) con cada uno de los catalizadores sintetizados. Como puede verse en la Figura 6.14, los catalizadores bimetálicos que contienen Pd resultaron más activos en lo que a conversión de PCMC se refiere que los de Rh, al contrario de lo que ocurre con los catalizadores monometálicos (apartado 4.2). Además, se observa que la actividad de los bimetálicos es menor en el caso de las arcillas pilareadas con Fe que en el de los catalizadores impregnados con este metal.

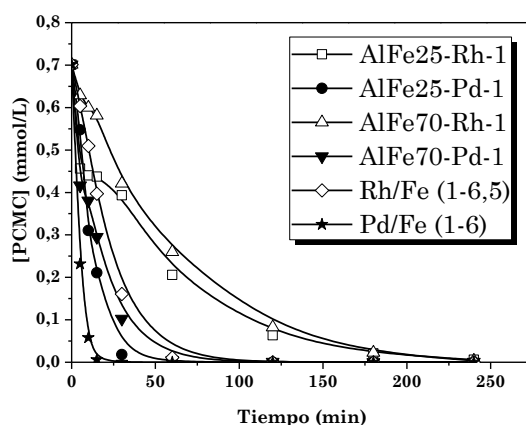


Figura 6.14. HDC de PCMC con varios catalizadores bimetálicos ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{H_2}=50\text{ mLN/min}$, $[PCMC]_0=100\text{ mg/L}$, $[cat]=1\text{ g/L}$).

En la Tabla 6.12 se recogen los valores de Fe lixiviado de los catalizadores ensayados en la HDC. Como puede verse, la cantidad de Fe (entre 16 y 19 mg/L, lo que representa entre el 21 y el 26 % de Fe inicial) es muy superior a la lixiviada en la oxidación con H_2O_2 (Capítulo 5 y apartado 6.2). Puede concluirse que la HDC produce un ataque ácido (HCl) sobre el Fe más agresivo que el de los ácidos orgánicos generados en la oxidación química. Para evitar una lixiviación de Fe tan alta se llevó a cabo un experimento en las mismas condiciones, pero empleando NaOH para ajustar el pH a 10, lo que logró disminuir la lixiviación de Fe considerablemente hasta 3,5 mg/L tras 4 horas de reacción (Tabla 6.12).

Tabla 6.12. Fe lixiviado tras 4 h de HDC de PCMC. Mismas condiciones que en Figura 6.14.

Catalizador	Fe (mg/L)
AlFe25-Pd	16,9
AlFe25-Rh	16,4
AlFe70-Pd	18,7
AlFe70-Rh	16,7
Pd/Fe (1-6,5)	16,7
Rh/Fe (1,1-6,9)	17,2
Pd/Fe (1-6,5) pH10 (NaOH)	3,5

Se seleccionó el catalizador Pd/Fe (1-6,5) para llevar a cabo los siguientes experimentos. En la Figura 6.15 se puede observar que la HDC de PCMC con este catalizador conduce a *m*-cresol como producto principal y 3-*m*-ciclohexanona. Sin embargo, la hidrogenación a este último es menos intensa que la observada con el catalizador Pd-1 (apartado 4.3).

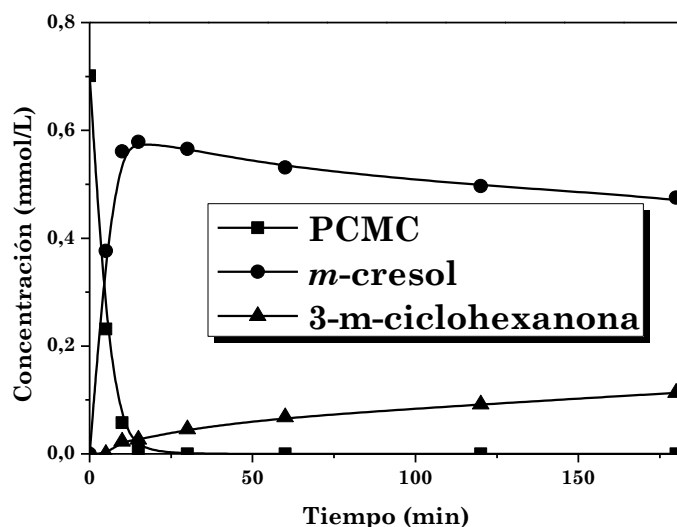


Figura 6.15. HDC de PCMC con Pd/Fe (1-6,5) ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{PCMC}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Se evaluó la conveniencia de obtener *m*-cresol o 3-*m*-ciclohexanona para la posterior etapa de oxidación. Se llevaron a cabo ensayos de oxidación catalítica de estos compuestos con H_2O_2 , empleando el mismo catalizador, Pd/Fe (1-6,5). Como puede verse en la Tabla 6.13, tanto la conversión del compuesto original como la reducción de COT, es superior en el caso del *m*-cresol que en el de 3-*m*-ciclohexanona, al presentar este último el anillo saturado, más difícil de oxidar.

Tabla 6.13. Resultados de la oxidación con H_2O_2 de 3-*m*-ciclohexanona y *m*-cresol utilizando el catalizador Pd/Fe (1-6,5) ($T^a=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{PCMC}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$, cantidad estequiométrica de H_2O_2).

Compuesto	Fe lixiviado (mg/L)	Conversión COT (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Conversión reactivo (%)
3- <i>m</i> - ciclohexanona	0,6	9,2	6,5	28,1
<i>m</i> -cresol	0,8	42,2	25,1	89,2

A la vista de los resultados obtenidos, la combinación de HDC con oxidación catalítica posterior debe llevarse a cabo tras la dechloración completa de PCMC al producto más fácilmente oxidable (*m*-cresol), evitando una evolución de éste hacia productos más hidrogenados.

Oxidación de *m*-cresol y PCMC con Pd/Fe (1-6,5)

Se analiza a continuación la oxidación de PCMC y *m*-cresol a concentración relativamente alta de los mismos (1000 mg/L), empleando un 20 % de la cantidad estequiométrica de H₂O₂, con el catalizador anteriormente seleccionado, a fin de conocer qué compuestos clorados pueden producirse por la oxidación directa del PCMC empleando cantidades subestequiométricas de H₂O₂.

En la Figura 6.16 se presenta la evolución de los productos de reacción, el COT y el H₂O₂ en ambos ensayos. Como puede verse, se convierte más del 90% de *m*-cresol y de PCMC con un 60-65% de conversión de H₂O₂ inicial, pero la reducción de COT resulta muy baja (16-23%). Algunos de los productos de reacción en la oxidación del PCMC deben ser clorados a tenor del balance de cloro.

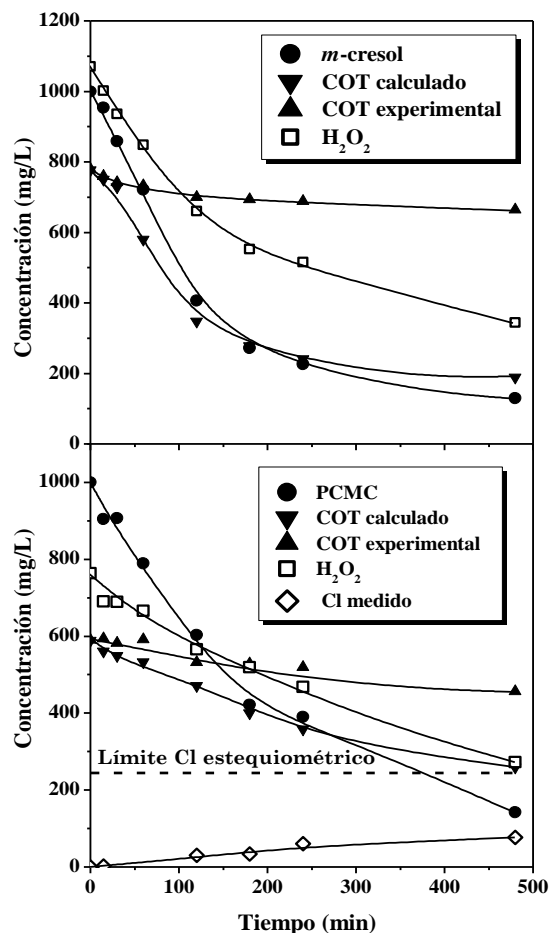


Figura 6.16. Oxidación de *m*-cresol y PCMC con el catalizador Pd/Fe (1-6,5) ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\text{pH}=3,5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=20\%$ estequiométrica, $[\text{PCMC}]_0=1000\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

En ambos experimentos fue posible la identificación, por CG/MS, de distintos productos de oxidación, que se recogen en las Tablas 6.14 y 6.15. Como puede verse en estas tablas se obtienen productos de la hidroxilación de *m*-cresol, como metil-bencenodiolos y metil-benzoquinona, compuesto éste cancerígeno (Lis et al., 2011), que presenta una alta toxicidad (Omaye et al., 1980). En la oxidación de PCMC, se producen, además, algunos compuestos clorados.

Tabla 6.14. Productos identificados en la oxidación de *m*-cresol por CG/MS.

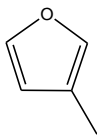
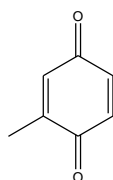
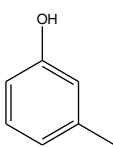
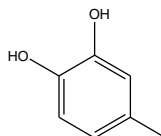
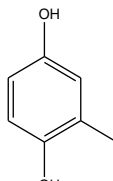
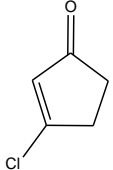
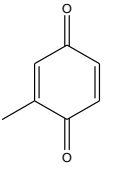
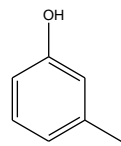
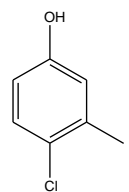
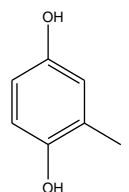
Tiempo retención (min)	Producto identificado	Estructura	Ion característico (m/z)
2,26	3-metil-furano		82
10,03	2-metil- <i>p</i> -benzoquinona		122
10,74	3-metil-fenol		107
12,73	3-metil-1,6-bencenodiol		124
13,54	3-metil-1-4-bencenodiol		

Tabla 6.15. Productos de oxidación de PCMC identificados por CG/MS.

Tiempo retención (min)	Producto identificado	Estructura	Ion característico (m/z)
5,51	3-cloro-2-ciclopenten-1-ona		116
10,47	2-metil-p-benzoquinona		122
10,74	3-metil-fenol		107
13,06	4-cloro-3-metil-fenol		142
13,54	3-metil-1-4-benzenodiol		124

La Figura 6.17 muestra los resultados obtenidos en la HDC de PCMC seguida de oxidación. La HDC se interrumpió al cabo de 30 minutos, en los que se alcanzó decloración completa, la mayor cantidad posible de *m*-cresol y una pequeña cantidad de 3-m-ciclohexanona, situación favorable para llevar a cabo la posterior etapa de oxidación. Para iniciar la oxidación se purgó el reactor con N₂ durante 15 minutos y se ajustó el pH a 3,5 añadiéndose posteriormente la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y manteniendo la

temperatura de la primera etapa. Se alcanzó conversión completa de *m*-cresol, con una reducción del COT del 62%.

El principal problema de este procedimiento es que, durante la HDC, se produce una alta lixiviación de Fe del catalizador, tal como se comentó anteriormente, lo que puede deberse a la acción del HCl formado. Para reducir este problema se ensayó la etapa de HDC de PCMC a pH 10 (NaOH), con lo que se disminuyó sensiblemente la cantidad de Fe lixiviado, al neutralizar el HCl formado, como se ha indicado anteriormente (Tabla 6.12). Tras llevar a cabo el proceso de HDC durante 30 minutos, se detuvo el flujo de H₂, se bajó el pH del medio hasta 3,5 con HNO₃ para trabajar en condiciones de pH óptimas para la oxidación y, posteriormente, se añadió la cantidad estequiométrica de H₂O₂ para dar inicio al proceso de oxidación. La cantidad de Fe lixiviado final en este experimento combinado resultó 2,5 mg/L, lo que supone un 3,8% del inicial en el catalizador, consiguiéndose, de esta forma, una mejora sustancial del proceso en lo que a la estabilidad del catalizador se refiere.

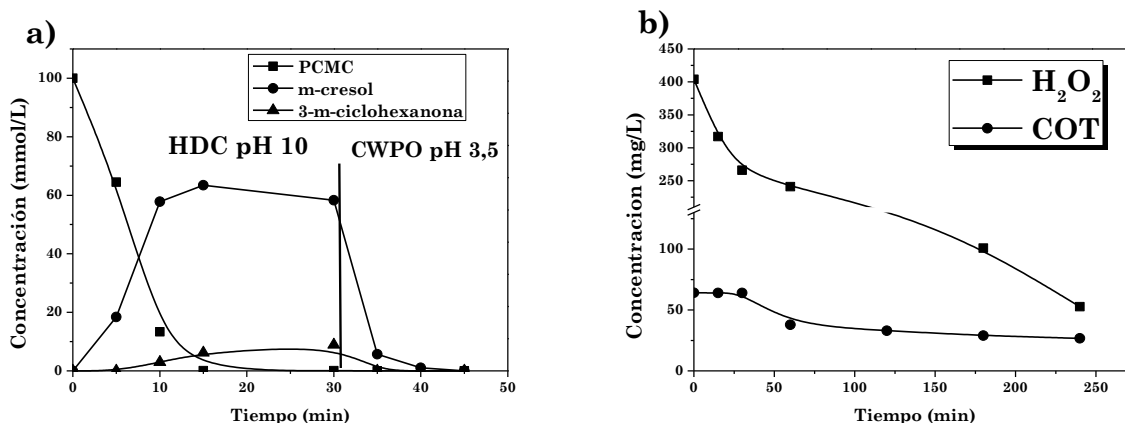


Figura 6.17. Evolución de las concentraciones de: a) PCMC y productos y b) COT y H₂O₂, en el experimento de HDC seguida de oxidación ($T^a=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\text{pH}_0=10$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{PCMC}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Como puede verse en la Figura 6.17, la desaparición de *m*-cresol y de 3-m-ciclohexanona se produce en los primeros minutos del tratamiento de oxidación. Por otro lado, la reducción de COT ocurre rápidamente tras la primera hora de tratamiento, alcanzando un 60% de conversión tras las 4 horas del experimento. Se produce una conversión casi total de H_2O_2 debido, seguramente, a la acción catalítica del Pd, tal como se verá a continuación. Por lo tanto, podría ser interesante llevar a cabo este proceso con catalizadores monometálicos de Pd (HDC) y Fe (oxidación) por separado, para evitar la interacción del primero con el H_2O_2 , moderando, así, la descomposición del reactivo.

6.3.2. Hidrodecloración y oxidación catalítica de 4-CP con catalizadores de Pd y Fe

En esta sección se recogen los resultados de los ensayos de HDC y oxidación con H_2O_2 con los catalizadores de ambos procesos por separado, AlFe25 para oxidación y Pd-1 para HDC, siempre con 4-CP como compuesto de partida.

En primer lugar se estudia la descomposición de H_2O_2 con el catalizador Pd-1 en presencia y en ausencia de H_2 . Como puede verse en la Figura 6.18, la descomposición del H_2O_2 es completa al cabo de 3 horas de reacción en ambos casos, aunque la presencia de H_2 retarda ligeramente su eliminación, probablemente debido a la competencia por los centros activos por parte de ambos reactivos.

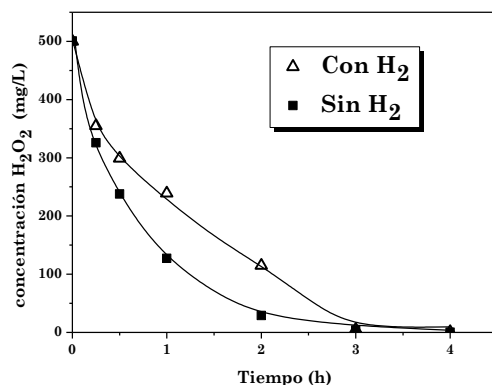


Figura 6.18. Descomposición de H_2O_2 catalizada por Pd-1 en presencia y ausencia de H_2 ($T^a=25\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$).

Para comprobar la formación de radicales hidroxilo a partir del H_2O_2 , con el catalizador de Pd se añadió al medio de reacción fenol (100 mg/L), con objeto de verificar si se produce o no la oxidación del mismo, empleando la dosis estequiométrica de H_2O_2 con objeto de verificar si se produce o no la oxidación del mismo en un ensayo de 4 h a $25\text{ }^\circ\text{C}$. La conversión de fenol fue inferior a un 20%, frente a la descomposición completa del H_2O_2 , lo que

indica que el Pd promueve la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en mucha menor proporción que el Fe.

Se realizó un experimento combinado de HDC con oxidación posterior con catalizadores Pd-1 y AlFe25 por separado.

En esta secuencia, la etapa de HDC se detuvo a los 60 minutos, momento en el que se había convertido completamente el 4-CP, para dar fenol y una pequeña cantidad de ciclohexanona. Posteriormente se separó el catalizador por filtración, se ajustó el pH del efluente a 3,5 y se añadió el catalizador AlFe25 para iniciar la oxidación con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 (350 mg/L). Como puede verse en la Figura 6.19, se alcanzó conversión completa de fenol y ciclohexanona en la primera hora de reacción y una reducción de COT del 48%. El H_2O_2 se consumió casi en su totalidad tras 5 horas de ensayo, en parte debido a la contribución homogénea, por efecto del Fe lixiviado en el proceso de HDC (4,7 mg/L, lo que representa un 7,2 % del Fe contenido en el catalizador).

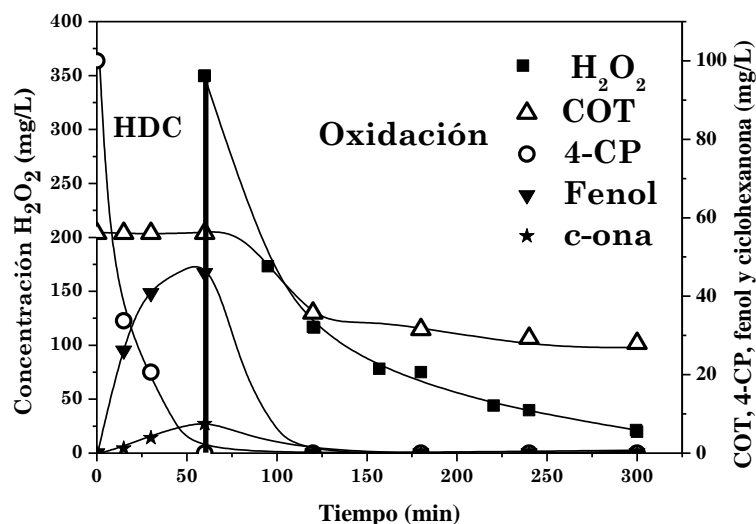


Figura 6.19. Tratamiento combinado HDC+Oxidación ($T^a=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $\text{pH}_0=3,5$, $Q_{\text{H}_2}=50\text{ mLN/min}$, $[\text{4-CP}]_0=100\text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=350\text{ mg/L}$, $[\text{cat}]=1\text{ g/L}$, catalizadores: Pd-1 y AlFe25).

En la Figura 6.20 se muestra la evolución de los ácidos orgánicos en la etapa de oxidación. Se identificaron oxálico, malónico y maleico, observándose una mayor cantidad del primero.

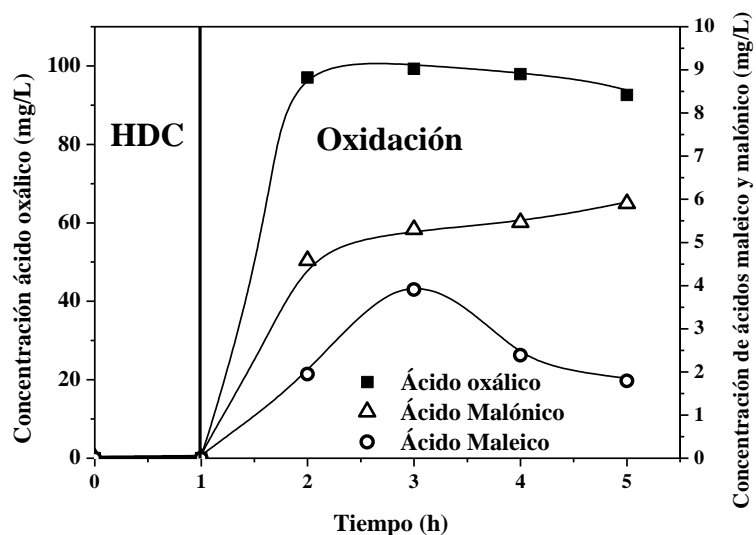



Figura 6.20. Evolución de la concentración de ácidos orgánicos en la etapa de la oxidación de la Figura 6.19.


A transmission electron micrograph (TEM) showing numerous small, dark, spherical nanoparticles of Pd-Cu. The particles are distributed across the field of view, with some appearing in small clusters and others as individual spheres. The background is a light gray, textured surface.

Para iniciar un gran proyecto hace falta valentía. Para terminarlo, perseverancia.

7 Conclusiones

Imagen. Nanopartículas de Pd-Cu

7 Conclusiones

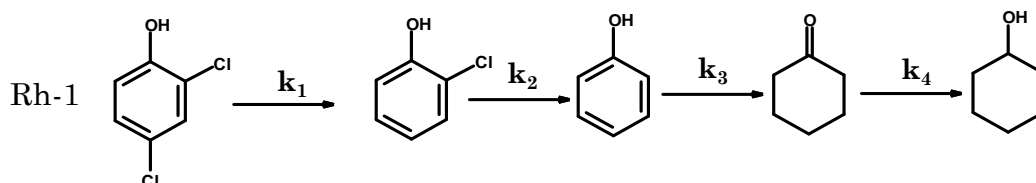
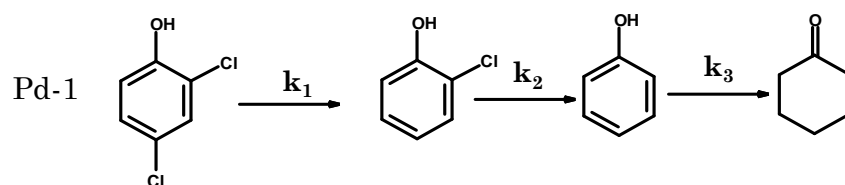


Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten recoger las siguientes conclusiones:

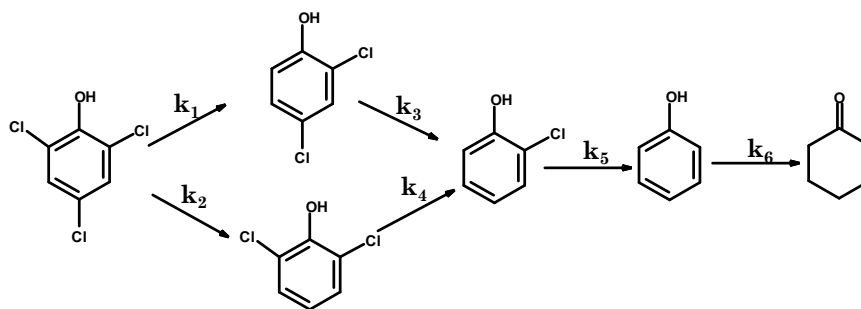
1. La HDC de 4-CP con los catalizadores preparados a base de Pd y Rh sobre arcillas pilareadas permite conversión completa de 4-CP en condiciones de operación suaves (25 °C, 1 atm). La actividad de los catalizadores es máxima cuando se reducen previamente entre 90 y 200 °C. El TOF calculado para los catalizadores reducidos a 90°C disminuye en el orden Pd>Rh>Pt. El catalizador de Pt presenta una relación entre especies metálicas electrodeficiente y cerovalente ($\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$) más alta. Valores de esta relación próximos a 1 favorecen la actividad de los catalizadores ensayados.
2. La introducción de Ce en los catalizadores de Pt da lugar a una mayor dispersión de la fase activa, lo que incrementa sustancialmente la actividad en la HDC de 4-CP.
3. Los catalizadores de Pd y Rh resultaron más estables que el de Pt para el proceso de HDC, disminuyendo su actividad tan sólo un 3% en ensayos a 300 h. La desactivación del catalizador de Pt parece deberse, entre otras causas, a la adsorción de compuestos orgánicos clorados.
4. El empleo de catalizadores bimetálicos Pd/Rh en distintas proporciones mejora los resultados obtenidos, al combinar mayor actividad hidrogenante y estabilidad.
5. El empleo de catalizadores de Pd y Rh en la HDC de policlorofenoles permite una completa decloración y conduce a fenol y ciclohexanona como productos de reacción en el primer caso y únicamente

7 Conclusiones

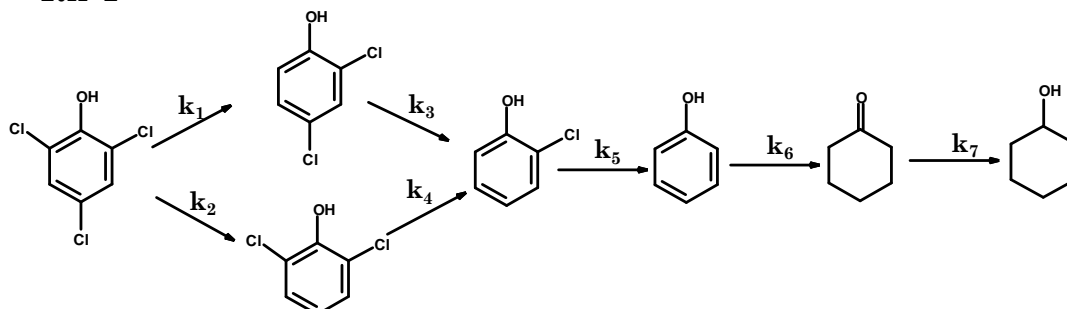
ciclohexanol con el de Rh. Se han propuesto los siguientes esquemas de reacción:



Pd-1



Rh-1



6. A partir de los resultados obtenidos en la HDC de PCMC y PCOC con catalizadores de Pd y Rh, en la que se produce secuencialmente cresol, metil-ciclohexanona y metil-ciclohexanol (este último únicamente con el catalizador de Rh), se ha propuesto un modelo cinético basado en ecuaciones de velocidad de pseudoprimer orden. La reactividad sigue el orden 4-CP>PCMC>PCOC.


7. La HDC de los herbicidas 2,4-D y MCPA con el catalizador de Rh permite la decloración completa de ambos compuestos, obteniéndose como producto ácido acético en concentraciones próximas a las estequiométricas. Este catalizador conduce a productos más hidrogenados que el de Pd, con una mayor velocidad de reacción. Los productos de reacción identificados con el primer catalizador han sido: ácido fenoxiacético, ciclohexanona, ciclohexanol y ciclohexeno, a partir de 2,4-D, y ácido metilfenoxiacético, 2-metilciclohexanona, 2-metilciclohexanol y metilciclohexeno para MCPA. Por su parte, el catalizador de Pd conduce a 2,4-DCP, 2-CP y fenol a partir de 2,4-D y PCOC y *o*-cresol a partir de MCPA.
8. La hidrodecloración de 4-cloronitrobenceno con el catalizador de Pd, a 25 °C y 1 atm, conduce a nitrobenceno, anilina y ciclohexanona, formándose también azobencenos clorados, los cuales desaparecen tras la primera hora de reacción. Se identificó, asimismo, 4-cloroanilina como intermedio de reacción, que desaparece en las primeras horas en las condiciones ensayadas.
9. La decloración de 4-cloroanilina resulta completa con el catalizador de Pd, dando lugar a anilina y ciclohexanona. Otros intermedios identificados fueron N-ciclohexil-anilina y azobenceno.
10. El catalizador de Pd es activo en la hidrólisis reductiva de anilina con H₂ en medio acuoso y muy selectivo a ciclohexanona en las condiciones empleadas (T=25 °C, T reducción (2h) =90 °C, P=1 atm). Este proceso mejora sustancialmente si se rebaja el pH del medio, alcanzándose una selectividad a ciclohexanona superior al 80%. A pH ácido se reduce el envenenamiento, ya que el NH₃ evoluciona a NH₄⁺. En estas condiciones el catalizador mostró una alta estabilidad a lo largo de 80 horas en servicio.

11. La adición de CO_2 a la corriente gaseosa junto al H_2 mejora sustancialmente la actividad de los catalizadores ensayados, a base de Pd con Cu, In y Sn, en la reducción de nitrato y nitrito, aumentando la selectividad a N_2 . El catalizador más selectivo a N_2 (alrededor del 88%) en la reducción de nitrato fue el de Pd/In (5-2,5). La actividad aumenta considerablemente empleando arcilla tratada con ácido, lo que puede achacarse a la eliminación del Fe del soporte.
12. La actividad en la reducción catalítica de nitrito con los catalizadores ensayados sigue el orden $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir}$ y la selectividad a N_2 varía según $\text{Pd} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt}$, alcanzándose con el primero casi un 87%.
13. El tratamiento de HDC de clorofenoles y PCMC con catalizadores de Pd y Rh reduce sustancialmente la ecotoxicidad, siendo ésta menor a mayor selectividad a ciclohexanol o metil-ciclohexanol, lo que se consigue con el catalizador de Rh. Sin embargo, el efluente que resulta del tratamiento de clorocresol presenta menor biodegradabilidad cuanto más intensa resulta la hidrogenación subsiguiente a la decloración.
14. La oxidación catalítica de 4-CP con H_2O_2 y arcillas pilareadas con Fe conduce, como productos finales, a ácidos de cadena corta, que presentan una baja ecotoxicidad. Se produce una significativa lixiviación de Fe, atribuible esencialmente a la acción de ácido oxálico formado. El tratamiento empleado consigue la eliminación de un 70% de COT a 40 °C. Con aguas residuales de la industria cosmética se consiguió hasta un 80 % de reducción de COT a 90 °C.
15. Se han conseguido disminuciones drásticas de la ecotoxicidad de 4-CP (de 190 a 4,5 UT, partiendo de 100 mg/L) con dosis de H_2O_2 muy por debajo de la estequiométrica (30%), observándose un aumento de la biodegradabilidad (la relación DBO_5/DQO pasó de 2% a 24%). La presencia de compuestos recalcitrantes, como el ácido oxálico y otras

especies no identificadas, limita la eficacia del tratamiento, en términos de mineralización (reducción de COT).

16. La aplicación de HDC y oxidación con H_2O_2 , mediante catalizadores bimetalicos a base de Pd y Fe sobre arcillas pilareadas presenta varios inconvenientes, como una importante lixiviación de Fe en la etapa de HDC y una baja eficacia en el consumo de H_2O_2 , ya que el Pd cataliza su descomposición a O_2 . Es, por lo tanto, recomendable, separar las etapas de HDC y oxidación, cada una con su correspondiente catalizador (Pd para la HDC y Fe para la oxidación), y llevando a cabo la HDC antes que la oxidación.

7 Conclusiones



Las plantas muertas por el 2,4-D pueden contener grandes cantidades de nitrato. El peligro afecta tanto a los seres humanos como a los animales y puede ayudar a explicar el reciente aumento de la muerte en silos.

Rachel Carson. Primavera Silenciosa. 1962

8 Nomenclatura

Imagen. Nanopartículas de Pt sobre arcilla

Nomenclatura

2-CP: 2-clorofenol

2,4-DCP: 2,4-diclorofenol

2,4-D: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,6-DCP: 2,6-diclorofenol

2,4,6-TCP: 2,4,6-triclorofenol

4-AP: 4-aminofenol

4-CA : 4-cloroanilina

4-CC: 4-clorocatecol

4-CNB: 4-cloronitrobenceno

4-CP: 4-clorofenol

4-NP: 4-nitrofenol

Abs: Absorbancia

Al-PILC: arcilla pilareada con aluminio

Al₂O₃: Alúmina

AOX: Compuestos orgánicos halógenados

APHA: American Public Health Association

A_{ext}: Area externa (m²/g)

At: Área total (m²/g)

CA: Carbón activo

CC: Clorocatecol

CFC: Clorofluorocarbono

C_i: Concentración inicial (mM/L; mg/L)

COT: Carbono orgánico total (mg/L)

CP: Clorofenol

CWAO: Oxidación húmeda catalítica

CWPO: Oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno

C-ol: Ciclohexanol

C-ona: Ciclohexanona

d: Espaciado basal usando la ley de Bragg (Å)

D: Dispersión metálica

- \bar{d}_i** : Diámetro medio de las partículas de metal (nm)
- DBO₅**: Demanda biológica de oxígeno (mg O₂/L)
- DCEP**: Diclorofenol
- DDT**: Dicloro difenil tricloroetano
- DCE**: Dicloroetileno
- DL₅₀**: Dosis letal al 50 % (mg/kg)
- DQO**: Demanda Química de Oxígeno (mg O₂/L)
- DRX**: Difracción de rayos X
- Ea**: Energía de activación aparente (kJ/mol)
- EC₅₀**: Concentración efectiva al 50 % (mg/L)
- EDAR**: Estación Depuradora de Aguas Residuales
- EDX**: Espectrómetro de rayos X de energía dispersiva
- EPA**: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
- FID**: Detector de ionización de llama
- GC/MS**: Cromatógrafo de gases con detector de masas
- H**: Desdoblamiento magnético hiperfino (T)
- HDC**: Hidrodecloración catalítica
- HDN**: Hidrodesnitrogenación
- HDO**: Hidrodeoxigenación
- HDS**: Hidrodesulfuración
- HPLC**: Cromatografía líquida de alta resolución
- HTC**: Hidrotalcita
- IC₅₀**: Concentración de muestra que provoca el 50% de inhibición (%)
- ICDD**: (Centro Internacional de datos de difracción de rayos X)
- ICP-MS**: Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
- IS**: Desplazamiento isomérico relativo a α -Fe (mm/s)
- ISO**: International Organization for Standardization
- K**: Constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9.
- k**: Constante cinética (min⁻¹; s⁻¹)
- Ma**: masa atómica del metal
- MBR**: Reactores biológicos de membrana
- MCPA**: Ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético

N_A : es el número de Avogadro

ni: n° de partículas metálicas con un diámetro determinado

NB: Nitrobenceno

OMS: Organización Mundial de la Salud

P: Presión (bar)

PCB's: Bifenilos policlorados

PCMC: *p*-cloro-*m*-cresol

PCOC: *p*-cloro-*o*-cresol

pH_i-pH_f: pH inicial y final

PILC: arcilla pilareada

Pm: Peso molecular

POA: Procesos de Oxidación Avanzada

Q: Caudal volumétrico (mL/min)

QS: Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)

r: velocidad de reacción (mmol/g_{cat}min)

r²: Coeficiente de correlación

RCN: Reducción Catalítica de Nitratos.

S: Selectividad (%)

SBR: Reactores secuenciales de flujo discontinuo

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SiO₂: Gel de sílice

T: Temperatura (°C; K)

t: tiempo (s;min;h)

TPR: Reducción a temperatura programada

TXRF: Fluorescencia de rayos X por reflexión total

STEM: Microscopía electrónica de transmisión y barrido

TCP: Triclorofenol

TCE: tricloroetileno

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TOF: Factor de turnover (s⁻¹)

TXRF: Fluorescencia de rayos X por reflexión total

UASB: Reactor anaerobio de manto de fango con flujo ascendente

UE: Unión Europea

U.T.: Unidades de toxicidad

UV: ultravioleta

V: Volumen de reacción (mL; L)

V_{mol} : Volumen de un mol de gas (mL/mol)

WAO: Oxidación húmeda

W: Masa de catalizador (g/L)

X: Conversión (%)

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

$\beta\tau$: Diferencia entre la anchura de pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico instrumental (b), en la ecuación de Scherrer (rad)

λ : Longitud de onda (nm; Å)

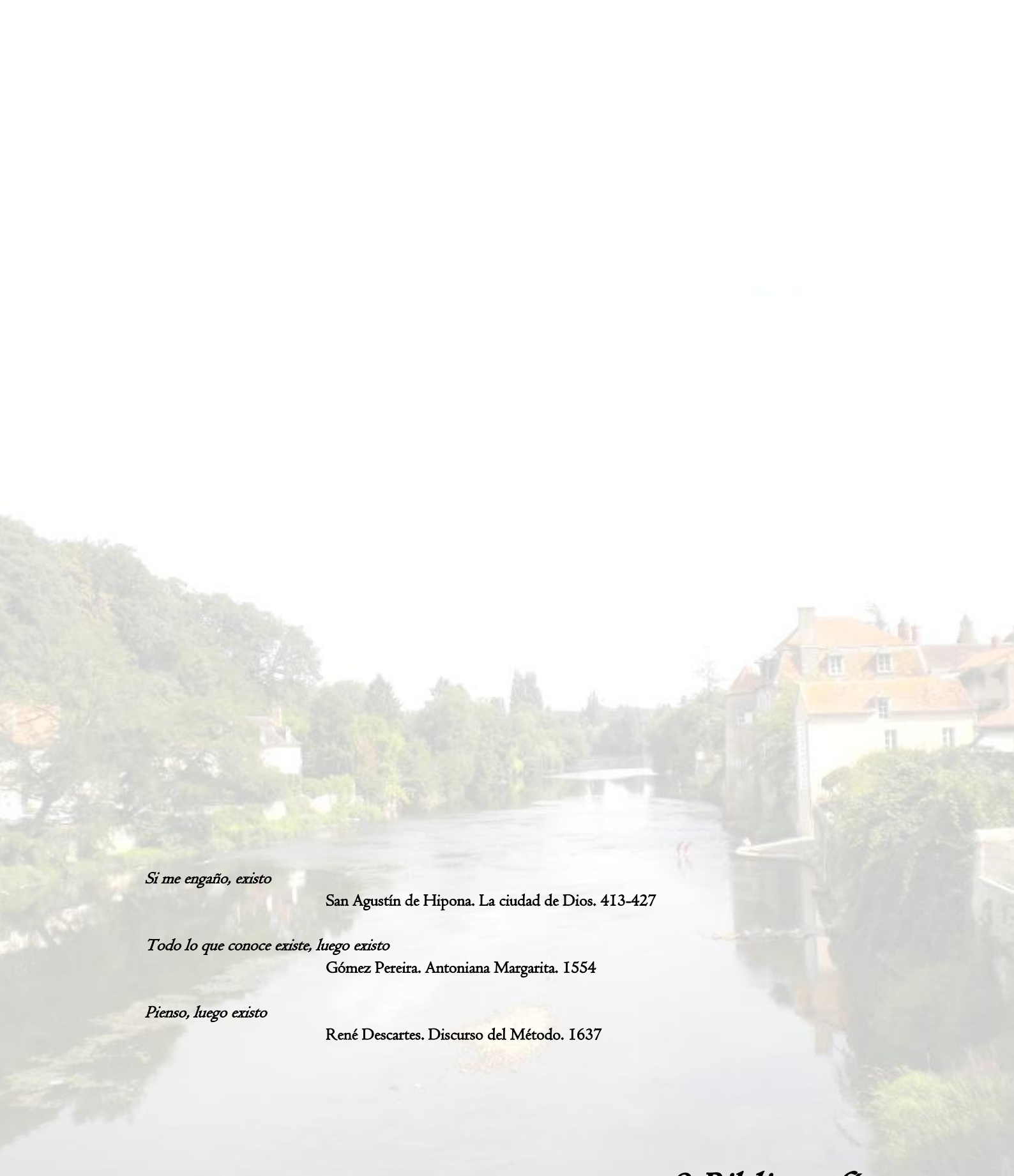
σ_M : área atómica del metal (nm²/at)

Γ : Tamaño de cristal en la ecuación de Scherrer (Å)

P: Presión (atm)

ω : Velocidad de agitación (rpm)

τ : Tiempo espacial (kg_{cat} · h/mol)



Sí me engaño, existo

San Agustín de Hipona. La ciudad de Dios. 413-427

Todo lo que conoce existe, luego existo

Gómez Pereira. Antoniana Margarita. 1554

Pienso, luego existo

René Descartes. Discurso del Método. 1637

9 Bibliografía

Imagen. Río Gartempe a su paso por la localidad de Montmorillon.

9 Bibliografía



Aceman, S., Lahav, N., Yariv, S., 1997. XRD study of the dehydration and rehydration behaviour of Al-pillared smectites differing in source of charge. *Journal of Thermal Analysis* 50, 241-256.

Aceman, S., Lahav, N., Yariv, S., 2000. A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems. *Applied Clay Science* 17, 99-126.

Achma, R.B., Ghorbel, A., Dafinov, A., Medina, F., 2008. Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol. *Applied Catalysis A: General* 349, 20-28.

Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Epron, F., 2013a. Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139, 141-148.

Al Bahri, M., Calvo, L., Polo, A.M., Gilarranz, M.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2013b. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts. *Chemosphere* 91, 1317-1323.

Alfano, O.M., Brandi, R.J., Cassano, A.E., 2001. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal* 82, 209-218.

Al-Hayek, N., Doré, M., 1990. Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron. *Water Research* 24, 657-666.

Angel, G.D., Benitez, J.L., 2001. Effect of HCl acid on the hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165, 9-13.

Apfel, G., 1972. Pollution control and abatement in the cosmetic industry. *CTFA Cosmetic Journal* 4, 28-32.

APHA, 1992. Standards methods for the examination of water and wastewater.

Aramendía, M.A., Boráu, V., García, I.M., Jiménez, C., Lafont, F., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., 1999. Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation. *Journal of Catalysis* 187, 392-399.

Aramendía, M.A., Boráu, V., García, I.M., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., 2003. Liquid-phase hydrodehalogenation of

substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 71-79.

Arsene, D., Catrinescu, C., Drăgoi, B., Teodosiu, C., 2010. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of 4-chlorophenol over iron exchanged clays. *Environmental Engineering & Management Journal* 9, 7-16.

Aruoja, V., Sihtmäe, M., Dubourguier, H., Kahru, A., 2011. Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and bacteria *Vibrio fischeri*: Comparison with published data and QSARs. *Chemosphere* 84, 1310-1320.

Babu, N.S., Lingaiah, N., Pasha, N., Kumar, J.V., Prasad, P.S.S., 2009. Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion. *Catalysis Today* 141, 120-124.

Badellino, C., Rodrigues, C.A., Bertazzoli, R., 2006. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Hazardous Materials* 137, 856-864.

Bagshaw, S.A., Cooney, R.P., 1993a. FTIR Spectroscopic Studies of Surface-Site Probe Species on Metal-Oxide and Pillared Clay Surfaces. 9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy 2089, 162-163.

Bagshaw, S.A., Cooney, R.P., 1993b. FTIR Surface Site Analysis of Pillared Clays using Pyridine Probe Species. *Chemistry of Materials* 5, 1101-1109.

Bailey, S.W., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, in Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), Monograph 5 of the Mineralogical Society, London.

Ballesteros Martín, M.M., Sánchez Pérez, J.A., García Sánchez, J.L., Montes de Oca, L., Casas López, J.L., Oller, I., Malato Rodríguez, S., 2008. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 155, 342-349.

Barama, S., Dupeyrat-Batit, C., Capron, M., Bordes-Richard, E., Bakhti-Mohammed, O., 2009. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. *Catalysis Today* 141, 385-392.

Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M., Bergaya, F., 1998. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (AlCu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 269-274.

Barraut, J., Bouchoule, C., Tatibouët, J.M., Abdellaoui, M., Majesté, A., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N.H., 2000a. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 749-754.

Barraut, J., Tatibouët, J., Papayannakos, N., 2000b. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3, 777-783.

Barrera-Vargas, M., Almanza, O.A., Carriazo, J.C., 2007. Influence of cerium addition on the synthesis of solids based on platinum supported over alumina-pillared clay. *Scientia et Technica Año XIII*, 489-493.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1323-1338.

Belver, C., 2010. Clay Materials for Selective Catalytic Reduction of NO_x, in Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. (Eds.), *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer, pp. 255-300.

Benitez, J.L., Del Angel, G.D., 2011. Effect of the Functional Group on the Hydrodechlorination of Chlorinated Aromatic Compounds over Pd, Ru, and Rh Supported on Carbon. *Industrial Engineering Chemical Research* 50, 2678–2682.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*.

Bodnariuk, P., Coq, B., Ferrat, G., Figueras, F., 1989. Carbon-chlorine hydrogenolysis over PdRh and PdSn bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis* 116, 459-466.

Bovkun, T.T., Sasson, Y., Blum, J., 2005. Conversion of chlorophenols into cyclohexane by a recyclable Pd-Rh catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242, 68-73.

Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research* 34, 2253-2262.

Brindley, G.W., Sempels, R.E., 1977. Preparation and Properties of some Hydroxy-Aluminium Beidellites. *Clay Minerals* 12, 229-237.

Calvo, L., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Gilarranz, M.A., Rodríguez, J.J., 2004. Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through

hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts. *Carbon* 42, 1377-1381.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2005. Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions. *Industrial Engineering Chemical Research* 44, 6661-6667.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2006. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 68-76.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2007. Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment. *Water Research* 41, 915-923.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2008. Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 78, 259-266.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2009. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 161, 842-847.

Cañizares, P., Valverde, J.L., Sun Kou, M.R., Molina, C.B., 1999. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 29, 267-281.

Carriazo, J.G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouët, J.M., Moreno, S., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science* 22, 303-308.

Casella, I.G., Contursi, M., 2007. Electrocatalytic reduction of chlorophenoxy acids at palladium-modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta* 52, 7028-7034.

Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Pérez-Benito, D., 1997. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research* 31, 1985-1995.

Catrinescu, C., Teodosiu, C., 2007. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of para-chlorophenol over clay based catalysts. *Environmental Engineering & Management Journal* 6, 405-412.

- Catrinescu, C., Arsene, D., Teodosiu, C., 2011. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 451-460.
- Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, P., Teodosiu, C., 2012. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al–Fe PILC. *Applied Clay Science* 58, 96-101.
- Caudo, S., Genovese, C., Perathoner, S., Centi, G., 2008. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 46-57.
- Chhabra, R.S., Huff, J.E., Haseman, J.K., Elwell, M.R., Peters, A.C., 1991. Carcinogenicity of p-chloroaniline in rats and mice. *Food and Chemical Toxicology* 29, 119-124.
- Chirchi, L., Ghorbel, A., 2002. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. *Applied Clay Science* 21, 271-276.
- Choi, J.H., Choi, S.J., Kim, Y.H., 2008. Hydrodechlorination of 2,4,6-trichlorophenol for a permeable reactive barrier using zero-valent iron and catalyzed iron. *Korean Journal of Chemical Engineering* 25, 493-500.
- Choi, J., Kim, Y., 2009. Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc. *Journal of Hazardous Materials* 166, 984-991.
- Christoforidis, K.C., Louloudi, M., Deligiannakis, Y., 2010. Complete dechlorination of pentachlorophenol by a heterogeneous SiO₂–Fe–porphyrin catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 297-302.
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y., 2004a. Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach. *Chemosphere* 55, 647-652.
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y., Lee, C.K., 2004b. The system design of UV-assisted catalytic oxidation process-degradation of 2,4-D. *Chemosphere* 57, 171-178.
- Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H., Chong, C., 2004c. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere* 57, 1165-1171.
- Cong, Y.Q., Wu, Z.C., Tan, T.E., 2005. Dechlorination by combined electrochemical reduction and oxidation. *Journal of Zhejiang University Science B* 6, 563-568.

Contreras, S., Rodríguez, M., al Momani, F., Sans, C., Esplugas, S., 2003. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Water Research* 37, 3164-3171.

Coq, B., Figueras, F., 2001. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, 117-134.

De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B., 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and Fe(II) or $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere* 39, 2693-2706.

de Pedro, Z.M., Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2011. Compared activity and stability of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media. *Applied Catalysis B: Environmental* 103, 128-135.

Debus, G., Jungers, J.C., 1953. Synthèse et Décomposition des Amines cycliques sur le Nickel. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 62, 172-198.

Devadas, A., Vasudevan, S., Epron, F., 2011. Nitrate reduction in water: Influence of the addition of a second metal on the performances of the Pd/CeO_2 catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1412-1417.

Diaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2008. Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt, and $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research* 47, 3840-3846.

Diaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2009. Kinetics of 4-Chlorophenol Hydrodechlorination with Alumina and Activated Carbon-Supported Pd and Rh Catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research* 48, 3351-3358.

Diaz, E., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2011a. Estudio cinético de la hidrodecloración catalítica de clorofenoles en fase acuosa. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 2, 23-33.

Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2011b. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 469-475.

Diaz, E., Polo, A.M., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2012. On the biodegradability of nitrophenols and their reaction products by catalytic hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87, 1263-1269.

Ding, E., Jujjuri, S., Sturgeon, M., Shore, S.G., Keane, M.A., 2008. Novel one step preparation of silica supported Pd/Sr and Pd/Ba catalysts via an organometallic precursor: Application in hydrodechlorination and hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 294, 51-60.

Dodouche, I., Barbosa, D.P., Rangel, M.d.C., Epron, F., 2009. Palladium–tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal. *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 50-55.

Ebbesen, S.D., Mojet, B.L., Lefferts, L., 2008. In situ ATR-IR study of nitrite hydrogenation over Pd/Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 256, 15-23.

Edwards, J.O., Curci, R., 1992. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidants*, Kluwer ed, The Netherlands.

Eisenberg, G.M., 1943. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 15, 327-328.

Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A., Ksibi, M., 2012. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *Journal of Environmental Sciences* 24, 479-487.

El-Gohary, F.A., Abo El-Ela, S.E., 1980. The optimization of wastewater treatment via combined techniques: Part I: Combined biological-chemical treatment. *Environment International* 3, 213-217.

Epron, F., Gauthard, F., Pinéda, C., Barbier, J., 2001. Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction. *Journal of Catalysis* 198, 309-318.

Essam, T., Amin, M.A., El Tayeb, O., Mattiasson, B., Guieysse, B., 2007. Sequential photochemical–biological degradation of chlorophenols. *Chemosphere* 66, 2201-2209.

Felis, V., De Bellefon, C., Fouilloux, P., Schweich, D., 1999. Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 91-100.

Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society* 65, 899-910.

Figueiredo, F.C.A., Jordão, E., Carvalho, W.A., 2008. Adipic ester hydrogenation catalyzed by platinum supported in alumina, titania and pillared clays. *Applied Catalysis A: General* 351, 259-266.

- Flox, C., Cabot, P., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Brillas, E., 2007. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 17-28.
- Forano, C., Costantino, U., Prévot, V., Gueho, C.T., 2006. Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH), in *Anonymous Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 745-782.
- Franch, C., Rodríguez-Castellón, E., Reyes-Carmona, Á., Palomares, A.E., 2012. Characterization of (Sn and Cu)/Pd catalysts for the nitrate reduction in natural water. *Applied Catalysis A: General* 425–426, 145-152.
- Freel, J., 1972. Chemisorption on supported platinum : I. Evaluation of a pulse method. *Journal of Catalysis* 25, 139-148.
- Gadgil, P., Smith, J.S., 2004. Mutagenicity and Acute Toxicity Evaluation of 2-Dodecylcyclobutanone. *Journal of Food Science* 69, C713-C716.
- Gao, W., Guan, N., Chen, J., Guan, X., Jin, R., Zeng, H., Liu, Z., Zhang, F., 2003. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 341-351.
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G., Mora, M.L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Applied Clay Science* 47, 182-192.
- Gatica, J.M., Vidal, H., 2010. Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *Journal of Hazardous Materials* 181, 9-18.
- Gelder, E.A., 2005. The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts. *Chemical Communications* 4, 522-524.
- Gerike, P., Gode, P., 1990. The biodegradability and inhibitory threshold concentration of some disinfectants. *Chemosphere* 21, 799-812.
- Ghoreishi, S.M., Haghighi, R., 2003. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal* 95, 163-169.
- Gil, A., Gandia, L.M., Vicente, M.A., 2000. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42, 145-212.
- Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A., 2010. *Pillared Clays and Related Catalysts*. ISBN 978-1-4419-6670-4.

Gomez-Quero, S., Cardenas-Lizana, F., Keane, M.A., 2008. Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃. *Industrial Engineering Chemical Research* 47, 6841-6853.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L., Fierro, J.L.G., Arcoya, A., 2002. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species. *Journal of Catalysis* 209, 279-288.

Gosetti, F., Bottaro, M., Gianotti, V., Mazzucco, E., Frascarolo, P., Zampieri, D., Oliveri, C., Viarengo, A., Gennaro, M.C., 2010. Sun light degradation of 4-chloroaniline in waters and its effect on toxicity. A high performance liquid chromatography – Diode array – Tandem mass spectrometry study. *Environmental Pollution* 158, 592-598.

Greenfield, H., 1964. Hydrogenation of aniline to cyclohexylamine with platinum metal catalyst. *Journal of Organic Chemistry* 29, 3082-3084.

Guélou, E., Barrault, J., Fournier, J., Tatibouët, J., 2003. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 1-8.

Heinemann, H., 1997. Development of Industrial Catalysis, in Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 35.

Herney-Ramírez, J., Madeira, L.M., 2010. Use of Pillared Clay-Based Catalysts for Wastewater Treatment Through Fenton-Like Processes, en Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. (Eds.), *Pillared Clays and Related Catalysts*, 1 ed. Springer, pp. 129-165.

Herney-Ramirez, J., Vicente, M.A., Madeira, L.M., 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 10-26.

Hong, J., Kim, D.G., Seo, J.J., Lee, C., Chung, C., Kim, K.W., 2003. Identification of Electrical Degradation Products of 4-Chlorophenol in Water. *Analytical Sciences* 19, 537-542.

Hong, P.K.A., Zeng, Y., 2002. Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Water Research* 36, 4243-4254.

Hongsawat, P., Vangnai, A.S., 2011. Biodegradation pathways of chloroanilines by *Acinetobacter baylyi* strain GFJ2. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1300-1307.

Horikoshi, S., Kajitani, M., Sato, S., Serpone, N., 2007. A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in

advanced oxidation processes: Degradation of the 2,4-D herbicide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189, 355-363.

Hörold, S., Vorlop, K.-., Tacke, T., Sell, M., 1993. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catalysis Today* 17, 21-30.

Hsu, Y.C., Yang, H.C., Chen, J.H., 2004. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. *Chemosphere* 56, 149-158.

Humphrey, J.P., Boyd, D.E., Eds. 2011. *Clay: Types, Properties and Uses*. Nova Science Pub., New York. ISBN: 978-1-61324-449-4.

Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., Du, X., 2012. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 203, 269-276.

Ikedate, K., Suzuki, T., Suzuki, S., 1967. Hydrogenation of aniline over a Palladium-Carbon catalyst in liquid phase (en japonés). *Nippon Kagaku Zasshi* 88, 972-966.

Ikedate, k., Suzuki, T., Suzuki, S., 1968. Hydrogenation of aniline over a Palladium-Carbon catalyst in liquid phase (en japonés). *Nippon Kagaku Zasshi* 89, 304-309.

Ilori, M.O.N., 1999. Utilization of cyclohexanol by bacteria in a tropical estuarine water. *Folia Microbiologica (Praha)* 44, 553-556.

Indian Institute of Science, 2004. Centre for Ecological Sciences.

ISO, 1998. Water quality- Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (luminiscent bacteria test)- Part 2: Method using liquid-dried bacteria. ISO 11348-2.

Jagtap, N., Ramaswamy, V., 2006. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science* 33, 89-98.

Jennings, V.L.K., Rayner-Brandes, M.H., Bird, D.J., 2001. Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*vibrio fischeri*): A comparison of three commercial systems. *Water Research* 35, 3448-3456.

Jiang, Y., Cai, X., Wu, D., Ren, N., 2010. Biodegradation of phenol and m-cresol by mutated *Candida tropicalis*. *Journal of Environmental Sciences* 22, 621-626.

- Jin, Z., Yu, C., Wang, X., Wan, Y., Li, D., Lu, G., 2009. Hydrodechlorination of chlorophenols at low temperature on a novel Pd catalyst. *Chemical Communications* , 4438-4440.
- Jones, C.R., Yu-Yin, L., Sepai, O., Yan, H., Sabbioni, G., 2006. Internal Exposure, Health Effects, and Cancer Risk of Humans Exposed to Chloronitrobenzene. *Environmental Science and Technology* 40, 387-394.
- Kaiser, K.L.E., Palabrica, V.S., 1991. *Photobacterium phosphoreum* Toxicity Data Index. *Water Pollution Research Journal of Canada* 26, 361-431.
- Kastanek, F., Maleterova, Y., Kastanek, P., 2007. Combination of advanced oxidation and/or reductive dehalogenation and biodegradation for the decontamination of waters contaminated with chlorinated organic compounds. *Separation Science and Technology* 42, 1613–1625.
- Katritzky, A.R., Luxem, F.J., R., M., Greenhill, J.V., Siskin, M., 1992. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 19. Pyrroles and indoles 6, 450-455.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., 2005. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research* 39, 3062-3072.
- Keane, M.A., 2005. A review of catalytic approaches to waste minimization: case study - liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 1211-1222.
- Kim, S.K., Ihm, S.K., 2002. Effects of Ce Addition and Pt Precursor on the Activity of Pt/Al₂O₃ Catalysts for Wet Oxidation of Phenol. *Industrial Engineering Chemical Research* 41, 1967–1972.
- Knight, W.C., 1898. Description of Bentonite, a new variety of Clay. *Engineering and Mining Journal* 66 (17), 491.
- Ko, S.O., Lee, D.H., Kim, Y.H., 2007. Kinetic studies of reductive dechlorination of chlorophenols with Ni/Fe bimetallic particles. *Environmental Technology* 28, 583-93.
- Konta, J., 1995. Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science* 10, 275-335.
- Kopinke, F., Mackenzie, K., Koehler, R., Georgi, A., 2004. Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General* 271, 119-128.

Kovenklioglu, S., Cao, Z.H., Shah, D., Farrauto, R.J., Balko, E.N., 1992. Direct Catalytic Hydrodechlorination of Toxic Organics in Waste-Water. *AIChE Journal* 38, 1003-1012.

Krishnankutty, N., Vannice, M.A., 1995. The Effect of Pretreatment on Pd/C Catalysts: I. Adsorption and Absorption Properties. *Journal of Catalysis* 155, 312-326.

Królak, A., Witonska, I., Krawczyk, N., Frajtaj, M., Karski, S., 2011. Stability of Pd/SiO₂ and Pd-Tl/SiO₂ catalysts in hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Revue Roumaine de Chimie* 56, 625-630.

Kshirsagar, V.S., Nadgeri, J.M., Tayade, P.R., Rode, C.V., 2008. Reaction kinetics of liquid phase air oxidation of p-cresol to p-hydroxybenzaldehyde. *Applied Catalysis A: General* 339, 28-35.

Kuhn, R., Haas, H.J., 1955. Braunes Palladiumoxydhydrat-bariumsulfat für katalytische Hydrierungen. *Angewandte Chemie* 67(24), 785.

Kuhn, R., Haas, J., 1958. Die Entarylierung Von Aminen Durch Katalytische Hydrierung. Synthese von Peptiden mit Wesselys Anhydrid. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 611, 57-71.

Kwan, C.Y., Chu, W., 2003. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. *Water Research* 37, 4405-4412.

Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J., 1978. Cross-Linked Smectites .1. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 26, 107-115.

Latch, D.E., Baker, J.L., Stender, B.L., V., J., A., W.A., McNeill, K., 2005. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzopdioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 517-25.

Lebarbier, V., Dagle, R., Datye, A., Wang, Y., 2010. The effect of PdZn particle size on reverse-water-gas-shift reaction. *Applied Catalysis A: General* 379, 3-6.

Lien, H., Zhang, W., 2007. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental* 77, 110-116.

Lis, Ł.B., Bakula, T., Baranowski, M., Czarnewicz, A., 2011. The carcinogenic effects of benzoquinones produced by the flour beetle. *Polish Journal of Veterinary Sciences* 14, 159-164.

Liu Qiong-yu, Lu Xu-jie, Liu Jun-xia, 2010. UV-Fenton Preoxidation for Phenolic Wastewater Biodegradability Enhancement, 2010 International Conference on E-Product E-Service and E-Entertainment (ICEEE), 1-4.

Long, N.V., Ohtaki, M., Nogami, M., 2011a. Control of morphology of Pt nanoparticles and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Journal of Novel Carbon Resource Sciences* 3, 40-44.

Long, N.V., Ohtaki, M., Uchida, M., Jalem, R., Hirata, H., Chien, N.D., Nogami, M., 2011b. Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly. *Journal of Colloid and Interface Science* 359, 339-350.

Lowenbach, W., Schlesinger, J., King, J., 1979. Toxic Pollutant Identification: Nitrobenzene/aniline Manufacturing. Industrial manufacturing Process Quality Control Evaluation Series. EPA, Virginia.

Ma, X., Zhou, S., Yang, C., Liu, S., Bi, X., Xia, C., 2010. The influence of triethylamine on the hydrodechlorination reactivity of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Catalysis Communications* 12, 282-285.

Maia, M.P., Rodrigues, M.A., Passos, F.B., 2007. Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium-copper catalysts. *Catalysis Today* 123, 171-176.

Mailyubaev, B.T., Ualikhanova, A., 1994. Influence of solvents on the conversion of aniline in a hydrogen atmosphere in the presence of catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry* 66, 1739-1741.

Makosch, M., Sá, J., Kartusch, C., Richner, G., van Bokhoven, J.A., Hungerbühler, K., 2012. Hydrogenation of Nitrobenzene Over Au/MeOx Catalysts-A Matter of the Support. *ChemCatChem* 4, 59-63.

Mantzavinos, D., Psillakis, E., 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 79, 431-454.

Martí, C.F., 2011. Eliminación catalítica de nitratos en continuo en aguas naturales. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.

Masunaga, S., Urushigawa, Y., Yonezawa, Y., 1986. Biodegradation pathway of o-cresol by heterogeneous culture Phenol acclimated activated sludge. *Water Research* 20, 477-484.

Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M., 2002. Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants. *Catalysis Today* 75, 63-67.

Maxted, E.B., Walker, A.G., 1948. Studies in the detoxication of catalyst poisons. Part VII. The self-poisoning effect in the hydrogenation of pyridine. *Journal of the Chemical Society* 0, 1093-1097.

Maxted, E.B., Biggs, M.S., 1957. The catalytic toxicity of nitrogen compounds. Part I. Toxicity of ammonia and of amines. *Journal of the Chemical Society* 0, 3844-3847.

Meiners, H.G., 1994. Purification of wastewater from cosmetic production. *Parfuemerie Kosmetik* 75, 204-205.

Miehe, J., LeDred, R., Baron, J., Saehr, D., 1997. Improvement of the pillaring process for synthetic and natural beidellite. *Synthesis of Porous Materials-Zeolites, Clays, and Nanostructures* 69, 523-536.

Mignonac, G., 1919. Synthèse des cétamines par voie catalytique. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* 169, 237-239.

Mignonac, G., 1921. Nouvelle méthode générale de préparation des amines à partir des aldéhydes ou des cétones. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* 172, 223-226.

Mihailović, M.L., Čeković, Ž., 1971. Reduction of phenols, in Anonymous *The Chemistry of the Hydroxyl Group*. Interscience Publishers, London, pp. 578-581.

Mink, G., Horváth, L., 1998. Hydrogenation of aniline to cyclohexylamine on NaOH-promoted or lanthana supported nickel. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 65, 59-65.

Mitchell, I.V., Ed. 1990. *Pillared Layered Structures: current trends and applications*. Elsevier Applied Science. London. 252 pp. ISBN 1851664998.

Mokaya, R., Jones, W., 1995. Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative-Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties. *Journal of Catalysis* 153, 76-85.

Molina, C.B., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodríguez, J.J., 2006. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal* 118, 29-35.

Molina, C.B., Zazo, J.A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., 2010a. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. *Water Science and Technology* 61, 2161-2168.

Molina, C.B., Pizarro, A.H., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., 2010b. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh-Al pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 160, 578-585.

Molina, C.B., Pizarro, A.H., Monsalvo, V.M., Polo, A.M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. 2010c. Integrated CWPO and Biological Treatment for the Removal of 4-Chlorophenol From Water. *Separation science and technology* 45. 1595-1602.

Molina, C.B., Pizarro, A.H., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2012. Enhanced Pd pillared clays by Rh inclusion for the catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in water. *Water Science and Technology* 65, 653-660.

Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., 2009. Cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by sequencing batch reactors at different temperatures. *Bioresource Technology* 100, 4572-4578.

Monsalvo, V.M., Tobajas, M., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2012. Intensification of sequencing batch reactors by cometabolism and bioaugmentation with *Pseudomonas putida* for the biodegradation of 4-chlorophenol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1270-1275.

Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952a. Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite .1. Heat of Desorption and Application of Bet Theory. *Journal of the American Chemical Society* 74, 1367-1371.

Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952b. Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite .2. Effect of Exchangeable Ions and Lattice Swelling as Measured by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 74, 1371-1374.

Moureu, C.H., Mignonac, G., 1913. Les cétimines. *Comptes Rendus*. 156, 1801-1806.

Mukhopadhyay, A.K., 2005. Industrial Chemical Cresols and Downstream Derivatives. CRC Press; 1^a edición (December 20, 2004), Berkeley, California.

Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2011. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials* 190, 993-1000.

Munoz, M., de Pedro, Z.M., Menendez, N., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2013. A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137, 218-224.

Nagendrappa, G., 2011. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied Clay Science* 53, 106-138.

Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2010. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 1-26.

Nishimura, S., Shu, T., Hara, T., Takagi, Y., 1966. The hydroxyde-Blacks of Ruthenium and Rhodium as Catalysts for the Hydrogenation of Organic Compounds II. The effects of solvents and added alkalis in the hydrogenation of aniline. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 39, 329-333.

Occelli, M.L., Tindwa, R.M., 1983. Physicochemical Properties of Montmorillonite Interlayered with Cationic Oxyaluminum Pillars. *Clays and Clay Minerals* 31, 22-28.

Olaya, A., Blanco, G., Bernal, S., Moreno, S., Molina, R., 2009. Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 56-65.

Oliviero, L., Wahyu, H., Barbier Jr, J., Duprez, D., Ponton, J.W., Metcalfe, I.S., Mantzavinos, D., 2003. Experimental and Predictive Approach for Determining Wet Air Oxidation Reaction Pathways in Synthetic Wastewaters. *Chemical Engineering Research and Design* 81, 384-392.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Gassó, R., 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today* 129, 69-78.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166.

Omari-Qadry, K., Hamza, K., Sasson, Y., Blum, J., 2009. Liquid phase hydrodechlorination of some chlorinated aromatic nitrogen-containing heterocyclics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308, 182-185.

Omaye, S.T., Wirtz, R.A., Fruin, J.T., 1980. Toxicity of selected compounds found in the secretion of tenebrionid flour beetles. *Journal of Food Safety* 2, 97-103.

Ordóñez, S., Vivas, B.P., Díez, F.V., 2010. Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 288-296.

Pagano, T., Sergio, M., Montenegro, A., Diano, W., Grompone, M.A., 1998. Empleo de arcillas uruguayas pilareadas para el blanqueo de aceite de maíz. *Grasas y Aceites* 49, 50-54.

Palomares, A.E., Prato, J.G., Márquez, F., Corma, A., 2003. Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 3-13.

Palomares, A.E., Prato, J.G., Rey, F., Corma, A., 2004. Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water. *Journal of Catalysis* 221, 62-66.

Parulekar, V.N., Hightower, J.W., 1987. Physical characterization of a platinum—rhenium/pillared clay mineral catalyst. *Applied Catalysis* 35, 263-278.

Patat, F., 1946. Über die Hydrolyse von Anilin. *Monatshefte für chemie* 77, 352-375.

Perathoner, S., Centi, G., 2010. Catalytic Wastewater Treatment Using Pillared Clays, in Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. (Eds.), *Pillared Clays and Related Catalysts*, 1ª ed. Springer, New York, pp. 167-200.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 219-256.

Perrone, L., Prati, L., Rossi, M., 1998. Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 241-246.

Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M., 2005. Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air. *Environmental Chemistry Letters* 2, 191-194.

Pimentel, D., 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 8, 17-29.

Pinnavaia, T.J., 1983. Intercalated Clay Catalysts. *Science* 220, 365-371.

Pinnavaia, T.J., 2010. Foreword, en Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A. (Eds.), *Pillared Clays and Related Catalysts*, V. 1ª ed. Springer, New York.

Pintar, A., Setinc, M., Levec, J., 1998. Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions. *Journal of Catalysis* 174, 72-87.

Pitara, E.L., N'Zemba, B., Barbier, J., Barbot, F., Miginiac, 1996. Catalytic hydrogenation of aniline in aqueous media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106, 235-240.

Poerschmann, J., Trommler, U., Górecki, T., Kopinke, F., 2009. Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol. *Chemosphere* 75, 772-780.

Polo, A.M., Tobajas, M., Sanchis, S., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., 2011. Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. *Biodegradation* 22, 751-761.

Pozan, G.S., Boz, I., 2006. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts. *Journal of Hazardous Materials* 136, 917-921.

Prüsse, U., Hähnlein, M., Daum, J., Vorlop, K., 2000. Improving the catalytic nitrate reduction. *Catalysis Today* 55, 79-90.

Puyol, D., Mohedano, A.F., Sanz, J.L., Rodríguez, J.J., 2009a. Comparison of UASB and EGSB performance on the anaerobic biodegradation of 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere* 76, 1192-1198.

Puyol, D., Mohedano, A.F., Sanz, J.L., Rodríguez, J.J., 2009b. Anaerobic biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol by methanogenic granular sludge: role of co-substrates and methanogenic inhibition. *Water Science and Technology* 59 (7), 1449-1456.

Ranga Rao, G., Mishra, B.G., 2007. Al-pillared clay supported CuPd catalysts for nitrate reduction. *Journal of Porous Materials* 14, 205-212.

Ribo, J.M., Kaiser, K.L.E., 1983. Effects of selected chemicals to photoluminescent bacteria and their correlations with acute and sublethal effects on other organisms. *Chemosphere* 12, 1421-1442.

Ritter, U., 1989. Environmental pollution aspects at plants for cosmetics production. *Seifen Oele Fette Wachse* 115, 383-386.

Roy, H.M., Wai, C.M., Yuan, T., Kim, J., Marshall, W.D., 2004. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions. *Applied Catalysis A: General* 271, 137-143.

Rubalcaba, A., Suárez-Ojeda, M.E., Carrera, J., Font, J., Stüber, F., Bengoa, C., Fortuny, A., Fabregat, A., 2007. Biodegradability enhancement of

phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation. *Catalysis Today* 124, 191-197.

Sabatier, P., 1922. *Catalysis in Organic Chemistry*. D. Van Nostrand Company, New York.

Sakamoto, Y., Kamiya, Y., Okuhara, T., 2006. Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250, 80-86.

Samchenko, N. P. and Pavlenko, N. V., 1982. Reactivity of alkylphenols in liquid phase catalytic hydrogenation. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 18, 155-158.

Sanabria, N.R., Centeno, M.A., Molina, R., Moreno, S., 2009. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 356, 243-249.

Sanabria, N.R., Molina, R.F., Moreno, S., 2012. Development of Pillared Clays for Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Phenol and Its Application in the Posttreatment of Coffee Wastewater. *International Journal of Photoenergy* 2012, 1-17.

Sanchis, S., 2012. Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.

Sanchis, S., Polo, A.M., Tobajas, M., Rodriguez, J.J., Mohedano, A.F., 2013. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere* 93, 115-122.

Sandell, E.B., 1959. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, in E. B. Sandell (Ed.), . Interscience Publishers, New York.

Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F., 2006. Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media. *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 269-281.

Saravanan, P., Pakshirajan, K., Saha, P., 2008. Biodegradation of phenol and m-cresol in a batch and fed batch operated internal loop airlift bioreactor by indigenous mixed microbial culture predominantly *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology* 99, 8553-8558.

Schoonheydt, R.A., Leeman, H., Scorpion, A., Lenotte, I., Grobet, P., 1994. The Al Pillaring of Clays.2. Pillaring with $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. *Clays and Clay Minerals* 42, 518-525.

Scott, J.P., Ollis, D.F., 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress* 14, 88-103.

Shang, N.C., Yu, Y.H., 2002. Toxicity and color formation during ozonation of mono-substituted aromatic compounds. *Environmental Technology* 23, 43-52.

Shen, J., Chen, Y., 2007. Catalytic properties of bimetallic NiCoB nanoalloy catalysts for hydrogenation of p-chloronitrobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273, 265-276.

Shin, E., Keane, M.A., 1999. Detoxification of dichlorophenols by catalytic hydrodechlorination using a nickel/silica catalyst. *Chemical Engineering Science* 54, 1109-1120.

Shindler, Y., Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M., 2001. Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth. *Industrial Engineering Chemical Research* 40, 3301-3308.

Shivaraman, N., Pandey, R.A., 2000. Characterization and biodegradation of phenolic wastewater. *Journal of the Indian Association for Environmental Management* 27, 12-15.

Sokolskii, D.V., Ualikhanova, A., Temirbulatova, A.E., 1982. Aniline hydrogenation in the presence of alumina-supported rhodium under hydrogen pressure. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 20, 35-37.

Sokolskii, D.V., Ualikhanova, A., Temirbulatova, E., Mailyubaev, B.T., 1986. Liquid-phase hydrogenation of aniline and its mixture with the products of transformation in the presence of ruthenium, substituted to the oxide of magnesium (en ruso). *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 22, 1693-1697.

Sokolskii, D.V., Ualikhanova, A., Mailyubaev, B.T., 1987. Liquid-phase hydrogenation of aniline on metals of the group of iron (en ruso). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 62, 542-545.

Sokolskii, D.V., Ualikhanova, A., Mailyubaev, B.T., Korolev, A.B., 1988. Kinetic isotope effect of the solvent hydrogenation of aniline in the rec metal catalysts (en ruso). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 62, 541-542.

Soon, A.N., Hameed, B.H., 2011. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269, 1-16.

Strotmann, U.J., Keinath, A., Hüttenhain, S.H., 1995. Biological test systems for monitoring the operation of wastewater treatment plants. *Chemosphere* 30, 327-338.

Suarez-Ojeda, M.E., Guisasola, A., Baeza, J.A., Fabregat, A., Stüber, F., Fortuny, A., Font, J., Carrera, J., 2007. Integrated catalytic wet air oxidation and aerobic biological treatment in a municipal WWTP of a high-strength o-cresol wastewater. *Chemosphere* 66, 2096-2105.

Svenson, A., Zhang, L.L., 1995. Acute Aquatic Toxicity of Protolyzing Substances Studied as the Microtox Effect. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 30, 283-288.

Talukdar, A.K., Bhattacharyya, K.G., Sivasanker, S., 1993. Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 96, 229-239.

Tang, W.Z., Huang, C.P., 1995. Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions. *Water Research* 29, 745-756.

Tobajas, M., Polo, A.M., Sanchis, S., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2010. Integration of oxidation and biological processes for removal of emerging contaminants in wastewaters based on toxicity and biodegradability. *Journal of Biotechnology* 150, Supplement, 257-258.

Troyer, J.R., 2001. In the beginning: the multiple discovery of the first hormone herbicide. *Weed Science* 49, 290-297.

Tuesta, E.G., Vivas, M., Su, R., Gutarra, A., 2005. Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 71, 1, 26-36.

Türker, L., 2000. AM1 Treatment of Some Phenoxyacetic Acid Herbicides. *J. Turkish Journal of Biology* 24, 291-298.

Ualikhanova, A., Temirbulatova, A.E., Sokolskii, D.V., 1989. Conversion of aniline on a nickel-chromium catalyst under hydrogen pressure (en ruso). *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 62, 2626-2628.

Ualikhanova, A., Temirbulatova, A.E., 1992. Hydrogenation of aniline on a low-percentage, supported rhodium catalyst. *Russian Journal of Applied Chemistry* 64, 1356-1360.

Ukisu, Y., Miyadera, T., 2005. Dechlorination of hexachlorocyclohexanes with alkaline 2-propanol and a palladium catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 122, 1-6.

Vaccari, A., 1999. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science* 14, 161-198.

Vaidya, P.D., Mahajani, V.V., 2004. Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 21-31.

Vaidya, P.D., Dussa, V.S., 2012. Destruction of chlorinated organics by hydrotreatment using Ru/TiO₂ catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91, 731-738.

Vaughan, D.E.W., Lausier, R.J., 1980. Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, 94-101.

Veeresh, G.S., Kumar, P., Mehrotra, I., 2005. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. *Water Research* 39, 154-170.

Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Chapter 10.5 - Pillared Clays and Clay Minerals, in *Anonymous Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 523-557.

Vorlop, K.D., Tacke, T., 1989. Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat-Entfernung aus Trinkwasser. *Chemie Ingenieur Technik*. 61, 836-837.

Vorlop, K.D., Prüsse, U., 1999. Catalytic removing nitrate from water, in Jansen, F.J.J.G., Van Jansen, R.A. (Eds.), *Environmental Catalysis* (Chapter 10), pp. 195.

Wang, C., Lu, G., Zhou, Y.J., 2007. Biodegradability of chlorinated Anilines in Waters. *Biomedical and Environmental Sciences* 20, 141-145.

Wei, J., Xu, X., Liu, Y., Wang, D., 2006. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: Reaction pathway and some experimental parameters. *Water Research*. 40, 348-354.

Weissermel, K.H., Arpe, J., 1997. *Industrial Organic Chemistry* (3rdEd.), 3rd ed, Weinheim, pp. 375-377.

Witońska, I., Królak, A., Karski, S., 2010. Bi modified Pd/support (SiO₂, Al₂O₃) catalysts for hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 331, 21-28.

Xia, C., Liu, Y., Zhou, S., Yang, C., Liu, S., Guo, S., Liu, Q., Yu, J., Chen, J., 2009a. The influence of ion effects on the Pd-catalyzed hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solutions. *Catalysis Communications* 10, 1443-1445.

- Xia, C., Liu, Y., Zhou, S., Yang, C., Liu, S., Xu, J., Yu, J., Chen, J., Liang, X., 2009b. The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1029-1033.
- Xu, J., Tang, J., Ali Baig, S., Lv., X., Xu, X., 2013. Enhanced dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe Fe₃O₄ nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials* 244-245, 628-636.
- Xu, L., Wang, J., 2011. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of Hazardous Materials* 186, 256-264.
- Xu, X., Zhou, H., Zhou, M., 2006. Catalytic amination and dechlorination of para-nitrochlorobenzene (p-NCB) in water over palladium-iron bimetallic catalyst. *Chemosphere* 62, 847-852.
- Xu, X., Wo, J., Zhang, J., Wu, Y., Liu, Y., 2009. Catalytic dechlorination of p-NCB in water by nanoscale Ni/Fe. *Desalination* 242, 346-354.
- Yalfani, M.S., Contreras, S., Medina, F., Sueiras, J., 2008. Direct generation of hydrogen peroxide from formic acid and O₂ using heterogeneous Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Chemical Communications* 33, 3885-3887.
- Yalfani, M.S., Georgi, A., Contreras, S., Medina, F., Kopinke, F., 2011. Chlorophenol degradation using a one-pot reduction-oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 161-168.
- Yang, B., Yu, G., Shuai, D., 2007. Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution using palladized nickel foam cathode. *Chemosphere* 67, 1361-1367.
- Yang, B., Deng, S., Yu, G., Zhang, H., Wu, J., Zhuo, Q., 2011. Bimetallic Pd/Al particles for highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorobiphenyl in acidic aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 189, 76-83.
- Yazici, R., Sekman, E., Top, S., Varank, G., Bilgili, M.S., 2012. Degradation of phenolic compounds in aerobic and anaerobic landfills: a pilot scale study. *Waste Management & Research* 30, 542-550.
- Ye, F., Shen, D., 2004. Acclimation of anaerobic sludge degrading chlorophenols and the biodegradation kinetics during acclimation period. *Chemosphere* 54, 1573-1580.
- Yoneda, T., Takido, T., Konuma, K., 2008. Hydrodechlorination of para-substituted chlorobenzenes over a ruthenium/carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 667-677.

Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhara, T., 2002. Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. *Journal of Catalysis* 207, 37-45.

Yu, Z., Liao, S., Xu, Y., Yang, B., Yu, D., 1997. Hydrogenation of nitroaromatics by polymer-anchored bimetallic palladium-ruthenium and palladium-platinum catalysts under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120, 247-255.

Yuan, G., Keane, M.A., 2003a. Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support. *Catalysis Today* 88, 27-36.

Yuan, G., Keane, M.A., 2003b. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations. *Chemical Engineering Science* 58, 257-267.

Yuan, G., Keane, M.A., 2003c. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K. *Catalysis Communications* 4, 195-201.

Yuan, G., Keane, M.A., 2004a. Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 52, 301-314.

Yuan, G., Keane, M.A., 2004b. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C. *Journal of Catalysis* 225, 510-522.

Yuan, G., Keane, M.A., 2007. Aqueous-Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: Reaction under Controlled pH. *Industrial Engineering Chemical Research* 46, 705–715.

Yumin, L., Shetian, L., Kaizheng, Z., Xingkai, Y., Yue, W., 1998. Catalysis of hydrotalcite-like compounds in liquid phase oxidation: (II) Oxidation of p-cresol to p-hydroxybenzaldehyde. *Applied Catalysis A: General* 169, 127-135.

Yuranova, T., Franch, C., Palomares, A.E., Garcia-Bordejé, E., Kiwi-Minsker, L., 2012. Structured fibrous carbon-based catalysts for continuous nitrate removal from natural water. *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124, 221-228.

Zazo, J.A., 2004. Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.

- Zazo, J., Casas, J., Mohedano, A., Rodriguez, J., 2006. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B:Environmental* 65, 261-268.
- Zazo, J.A., Casas, J.A., Molina, C.B., Quintanilla, A., Rodriguez, J.J., 2007. Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water. *Environmental Science and Technology* 41, 7164-7170.
- Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2009. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Research* 43, 4063-4069.
- Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2010. Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature. *Industrial Engineering Chemical Research* 50, 866-870.
- Zhang, Z., Shen, Q., Cissoko, N., Wo, J., Xu, X., 2010. Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe bimetallic nanoparticles in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 182, 252-258.
- Zheng, E., Zheng, X., 2006. Dehalogenation of Aryl Halides Catalyzed by Montmorillonite Immobilized Bimetal Catalyst in Aqueous System. *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 70-72.
- Zhou, S., Jin, X., Sun, F., Zhou, H., Yang, C., Xia, C., 2012. Combination of hydrodechlorination and biodegradation for the abatement of chlorophenols. *Water Science and Technology* 65, 780-786.
- Zhou, H., Han, J., Baig, S.A., Xu, X., 2011. Dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by sodium carboxymethyl cellulose-stabilized Pd/Fe nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 198, 7-12.
- Zhou, T., Li, Y., Lim, T., 2010. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: Comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism. *Separation and Purification Technology* 76, 206-214.
- Zhu, K., Baig, S.A., Xu, J., Sheng, T., Xu, X., 2012. Electrochemical reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a palladium/nickel foam electrode. *Electrochimica Acta* 69, 389-396.
- Zona, R., Schmid, S., Solar, S., 1999. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation. *Water Research* 33, 1314-1319.
- Zona, R., Solar, S., 2003. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiation Physics and Chemistry* 66, 137-143.

Zuo, S., Zhou, R., 2006. Al-Pillared supported rare earths and palladium catalysts for deep oxidation of low concentration of benzene. *Applied Surface Science* 253. 2508-2514.

Zuo, S., Huang, Q., Zhou, R., 2008. Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene. *Catalysis Today* 139, 88-93.

Zuo, S., Huang, Q., Li, J., Zhou, R., 2009. Promoting effect of Ce added to metal oxide supported on Al pillared clays for deep benzene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 91, 204-209.

No se creería sin haberlo visto con qué ardor los ganados buscan y comen esta arcilla. Solo con que hayan estado un mes sin comerla, si la encuentran no habrá manera, ni aún a fuerza de golpes, de hacerles abandonar el sitio, y comen a veces tanta que se mueren de indigestión..

Felix de Azara. Viajes por la América Meridional. 1809.